

Milica Balaban

Saša Zeljković

HEMIJA

Teorija i eksperimenti

UNIVERZITET U BANJOJ LUCI

Banja Luka, 2021

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

dr Milica Balaban i dr Saša Zeljković

HEMIJA

Teorija i eksperimenti

Univerzitet u Banjoj Luci Prirodno-matematički fakultet

Banja Luka, 2021

Prof. dr Milica Balaban

Prof. dr Saša Zeljković

HEMIJA – teorija i eksperimenti

Recenzenti:

Prof. dr Vesna Antić

Prof. dr Ljubica Vasiljević

Izdavač:

UNIVERZITET U BANJOJ LUCI

Prirodno-matematički fakultet

Za izdavača:

Prof. dr Duško Jojić

Glavni i odgovorni urednik

ISBN 978-99955-21-91-2

Odlukom Senata Univerziteta u Banjoj Luci br. 02/04 -3.1558-70/21 od 01.07.2021. godine i Nastavno-naučnog vijeća Prirodno-matematičkog fakulteta br. 19/3.1231/21 od 21.06.2021. godine prihvaćene su pozitivne recenzije i odobreno je da se rukopis knjige „Hemija – teorija i eksperimenti“ objavi kao univerzitetska nastavna literatura.

Predgovor

Hemija – teorija i eksperimenti je osnovni udžbenik iz oblasti hemije namijenjen studentima Studijskog programa biologija na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci. Takođe, udžbenik mogu koristiti i studenti slično organizovanih hemijskih predmeta na drugim studijskim programima, gdje se hemija izučava kao predmet opšteg tipa.

U prvom dijelu udžbenika gradivo je usmjereno na opštu hemiju, gdje se najprije ističe značaj hemije kao nauke za savremeno društvo uz informacije o hemijskim disciplinama i mjerenjima. U nastavku je predstavljen razvoj teorije atoma i molekula uz osnovne postavke nomenklature neorganskih jedinjenja. Prvi dio knjige takođe obuhvata važne informacije o hemijskoj vezi, energetici i brzini hemijskih reakcija. U posebnim poglavljima govori se o rastvorima i njihovom kvantifikovanju, kao i izabranim klasama neorganskih jedinjenja i elektrohemijskim procesima.

U drugom dijelu udžbenika prikazani su osnovni strukturni koncepti i znanja iz oblasti organske hemije, a zatim su prikazana najvažnija organska jedinjenja po klasama. Za svaku klasu dat je kratak uvodni dio koji za cilj ima da prikaže značaj klase, kako u naučnom smislu, tako i u praktičnom životu. Posebna pažnja posvećena je prostornoj organizaciji u organskim molekulima, koju prate odgovarajući modeli i strukture uz primjere bioloških organskih jedinjenja.

Na kraju svakog poglavlja nalaze se odabrana pitanja, zadaci i eksperimentalni dio koji za cilj imaju da se na praktičan način – putem ogleda, predstave i iznova potvrde obrađene hemijske zakonitosti i fenomeni.

Knjiga *Hemija – teorija i eksperimenti* kombinuje tradicionalni pristup klasičnih udžbenika iz oblasti hemije sa praktičnim i eksperimentalnim aspektima sa namjerom izloženo gradivo što više približi studentima koji ne studiraju hemiju, ali im je ona izuzetno važna u budućoj profesiji.

Na kraju, autori izražavaju veliku zahvalnost recenzentkinjama, prof. dr Vesni Antić i prof. dr Ljubici Vasiljević na korisnim savjetima i stručnim sugestijama koje su učinile ovaj rukopis kvalitetnijim.

Banja Luka, jun 2021. godine

Autori

SADRŽAJ

Predgovor	v
Sadržaj	vii
II. HEMIJA: PROUČAVANJE PROMJENE!	1
Kako je sve počelo	2
Agregatna stanja i klasifikacija materije	3
Osnovni hemijski zakoni	5
O mjerenjima	6
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	8
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	10
II. ATOMI, MOLEKULI, JONI	13
Rane ideje o atomima i evolucija atomske teorije	13
Elektromagnetna energija i priroda svjetlosti	16
Borov model atoma	20
Kvantno-mehanički model atoma	21
Elektronske konfiguracije elemenata	23
Periodni sistem i periodičnost svojstava elemenata	26
Hemijski simboli	31
Hemijske formule	33
Molekule i jon	33
Hemijska nomenklatura neorganskih jedinjenja	33
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	36
III. HEMIJSKA VEZA	37
Jonska veza	37
Kovalentna veza	38
Teorija valentne veze i molekulsko orbitalna teorija	40
Metalna veza	43
Međumolekulske veze	46
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	48
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	48
IV. TERMOHEMIJA	49
Egzotermne i endotermne reakcije	49
Mjerenje toplotnih efekata hemijskih reakcija	51
Entalpija i hemijske reakcije	52
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	54

V. HEMIJSKA KINETIKA	55
Brzina i mehanizam hemijske reakcije	55
Faktori koji utiču na brzinu hemijske reakcije	58
Hemijska ravnoteža	60
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	62
VI. RASTVORI	65
Pravi rastvori i kvantifikovanje sastava	66
Rastvorljivost	67
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	68
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	69
VII. ELEKTROLITIČKA DISOCIJACIJA I KISELINSKO-BAZNE RAVNOTEŽE	71
Teorije kiselina i baza	72
pH i pOH	73
Jačina kiselina i baza	76
Hidroliza soli	77
Puferi	78
Kiselo – bazne titracije, indikatori i mjerenje pH	79
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	81
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	81
VIII. ELEKTROHEMIJA	87
Oksido-redukzione reakcije	87
Galvanske ćelije	89
Potencijal galvanske ćelije i Nernstova jednačina	91
Elektrolitičke ćelije	93
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	95
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	96
IX. UVOD U ORGANSKU HEMIJU	97
Istorijski razvoj organske hemije	99
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	101
Struktura i veze u organskim molekulima	102
Tetraedarska hibridizacija u metanu i etanu	103
Trigonalna hibridizacija u etenu	105
Digonalna hibridizacija u etinu	106
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	107
X. ZASIĆENI UGLJOVODONICI	109
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	109
Svojstva i nomenklatura	109
Strukturna i sterna izomerija	110

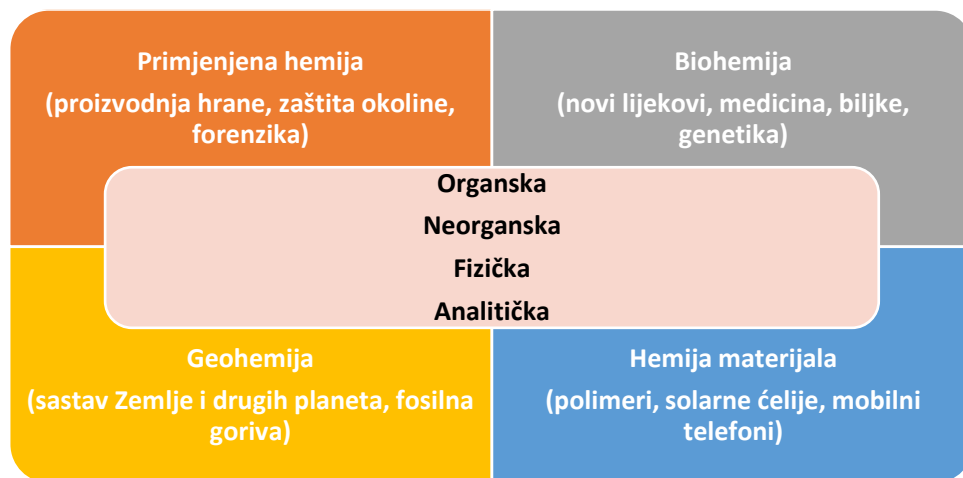
Cikloalkani	113
Dobijanje zasićenih ugljovodonika	115
Reakcije zasićenih ugljovodonika	115
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	115
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	116
XI. NEZASIĆENI UGLJOVODONICI. ALKENI	117
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	117
Svojstva i nomenklatura	117
Dobijanje alkena	119
Reakcije alkena	120
Alkini	122
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	123
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	123
XII. AROMATIČNA UGLJOVODONICI	125
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	125
Svojstva i nomenklatura	126
Reakcije aromatičnih jedinjenja	128
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	132
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	133
XIII. HALOGENALKANI. MEHANIZMI ORGANSKIH REAKCIJA	135
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	135
Svojstva i nomenklatura	136
Mehanizmi organskih reakcija. Dobijanje halogenalkana	136
Reakcije halogenalkana	139
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	140
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	140
XIV. ALKOHOLI I ETARI	143
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	143
Svojstva i nomenklatura	143
Dobijanje alkohola	146
Dobijanje etara	149
Reakcije alkohola i etara	150
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	153
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	153
XV. ALDEHIDI I KETONI	157
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	157
Svojstva i nomenklatura	157
Dobijanje aldehida i ketona	159

Reakcije aldehida i ketona	160
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	162
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	163
XVI. KARBOKSILNE KISELINE	165
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	165
Svojstva i nomenklatura	166
Dobijanje karboksilnih kiselina	171
Reakcije karboksilnih kiselina. Derivati karboksilnih kiselina	173
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	176
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	176
XVII. JEDINJENJA SA AZOTOM. AMINI	179
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	179
Svojstva i nomenklatura	180
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	184
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	185
XVIII. HETEROCIKLIČNA JEDINJENJA	187
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	187
Svojstva i nomenklatura	188
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	191
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	192
XIX. UGLJENI HIDRATI	193
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja	193
Podjela ugljenih hidrata	194
Monosaharidi	194
Stereohemija monosaharida	195
Disaharidi	199
Polisaharidi	201
<i>ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA</i>	204
<i>EKSPERIMENTALNI DIO</i>	204
XX. PRILOZI	205
Prilog 1	205
Prilog 2	206
Prilog 3	207
LITERATURA	209
PORIJEKLO SLIKA	210

Hemija: Proučavanje promjene!

Hemija se često opisuje kao nauka koja proučava materiju i promjene kroz koje materija prolazi. Iako fizičari, biolozi i geolozi takođe proučavaju materiju jedino se hemičari bave reakcijama kojima opisuju njene promjene. Hemija je centralna nauka i kao takva neophodna je studentima biologije, fizike, ekologije i mnogih drugih nauka kako bi bolje razumjeli promjene u svijetu oko nas.

Iako je hemija veoma stara nauka, njene moderne osnove su postavljene u devetnaestom vijeku, kada su naučnici upoznali strukturu svijeta oko nas i dali prva objašnjenja svojstava i promjena materije. Danas je hemija nezamjenjiva u medicini, proizvodnji čiste energije, u proizvodnji novih materijala, ali i u proizvodnji hrane. Tako se u okviru primijenjene hemije naučnici bave pitanjima optimalnog sastava zemljišta kako bi biljke što bolje rasle. Hemičari životne sredine se bave prevencijom i saniranjem lokacija zagađenih toksičnim supstancama, a forenzički hemičari pomažu u otkrivanju tragova kako bi se riješili zločini. U okviru biohemije radi se na razvoju novih lijekova za mnoge bolesti, uključujući danas aktuelni korona virus. Vrlo detaljno se proučava genetika, ali i biljke i njihov antioksidativni potencijal. U geochemiji se naučnici bave sastavom planete Zemlje, ali i sastavom Marsa i drugih planeta koje bi nam jednog dana mogle postati dom. Hemija materijala je odgovorna za razvoj materijala koji nam svakodnevno mijenjaju život. Takvi se savremeni materijali danas nalaze u displejima mobilnih telefona, u baterijama, u solarnim ćelijama, biorazgradivim vrećicama u supermarketima, ali i u nuklearnim reaktorima. Ne postoji dakle oblast života koja nije direktno povezana sa hemijom i za koju hemija nije važna.



Slika 1. Hemijske discipline

Postoji nekoliko različitih disciplina hemije (Slika 1). Tako se neorganska hemija bavi svim hemijskim elementima osim ugljenika, organska hemija jedinjenjima ugljenika, analitička metodama koje se koriste za odvajanje i identifikaciju jedinjenja, a fizička hemija vezom između mikroskopskih i makroskopskih svojstava materije. Mnoga druga interdisciplinarna područja koja zanimaju hemičare uključuju biohemiju, nauku o materijalima, hemiju životne sredine, geohemiju i druge subdiscipline. Granica između disciplina hemije često nije jasno definisana, ali to i nije toliko važno, koliko je važna stalna potraga za znanjem i rješenjima problema koji muče čovječanstvo.

Hemija je nauka bazirana na jasnim teorijama, ali je takođe i eksperimentalna nauka, što znači da se teorije uvijek i iznova trebaju i moraju proučavati eksperimentalno. Veza uzroka i posljedice mora biti jasna, a ova knjiga u tome daje svoj mali doprinos.

Kako je sve počelo

Odakle dolazimo? Kako je nastao svemir? Ovo su pitanja koja su stara koliko i čovječanstvo. Potraga za odgovorima na ova pitanja traje i danas i nova saznanja konstantno mijenjaju naše modele i razumijevanje svemira. Pri tome naučnici moraju biti stalno otvoreni za nove ideje i prijedloge. Kako se otkrivaju novi dokazi, možda će se morati razmotriti novi načini njihovog tumačenja i razumijevanja.

Naš svijet se sastoji od elemenata i od kombinacija elemenata koje zovemo jedinjenja. Hemijski element je čista supstanca koja se sastoji od atoma istog tipa. Trenutno je poznato 118 elemenata od kojih se u prirodi javlja oko 90. Ostali hemijski elementi su dobijeni u laboratorijama i vrlo su nestabilni. U momentu stvaranja svemira (smatra se da je svemir nastao prije 14 milijardi godina Velikim praskom) formirani su samo najlakši elementi: vodonik i helijum, skupa sa veoma malim količinama litijuma i berilijuma. Kako se oblak gasova hladio, usljed gravitacionog privlačenja nastale su prve zvijezde, a potom i galaksije. Unutar nastalih zvijezda došlo je do nuklearnih reakcija, a dešavale su se i velike zvjezdane eksplozije poznate kao supernove. Na taj način došlo je do formiranja preostalih 86 elemenata. Nuklearne reakcije u zvijezdama su prije svega reakcije fuzije (spajanja) atoma vodonika u atom helijuma. Ove reakcije su odgovorne za najveći dio energije koji stvara jedna zvijezda. Tek oko 15% energije dolazi od nuklearnih reakcija kojima nastaju elementi litijum i berilijum. Energija koju zahvaljujući ovim reakcijama emituje Sunce, ali i ostale zvijezde, do nas dolazi u obliku zračenja x-zraka, ultraljubičastih, vidljivih i infracrvenih zraka, te mikro- i radiotalasa. Javljaju se i čestice poput protona i neutrina, ali o tome ovdje dalje neće biti riječi. Neka zračenja su jako štetna i od njih nas štiti atmosfera i magnetno polje Zemlje, a neka su opet neophodna za fotosintezu, ugodnu toplotu i vrijeme generalno. Kada jedna zvijezda potroši sav vodonik ona polako umire. Pri tome se zvijezda širi i postaje crveni div. Crveni div fuzijom spaja atome helijuma u ugljenik. U većim zvijezdama stvaraju se i elementi poput kiseonika pa čak i željeza. Tokom velikih eksplozija zvijezda, takozvanih supernova, oslobađa se jako velika količina energije pri čemu nastaju elementi teži od željeza. Tako nastaju osmijum, zlato i uranijum. To znači da je helijum koji kupujemo u

balonu većim dijelom nastao prije 14 000 000 000 godina, kada je svemir bio star samo 3 minute. Kiseonik i azot koji udišemo su nastali u Crvenim divovima, a zlato koje nosimo kao nakit u eksplozijama džinovskih zvijezda. Veliki Britanski kosmolog i astrofizičar Martin Džon Ris (Martin John Rees, 1942) je rekao: "Mi smo svi sačinjeni od pepela davno ugašenih zvijezda".

Samo 90 od 118 poznatih elemenata se javljaju u prirodi. Preostalih 28 su dobijeni vještački i to u nuklearnim reaktorima i složenim uređajima pod nazivom akceleratori. Neki od ovih elemenata su krajnje nestabilni i postoje tek djelić sekunde, nedovoljno za detaljnije ispitivanje i upotrebu, ali dovoljno da znamo da mogu nastati.

Agregatna stanja i klasifikacija materije

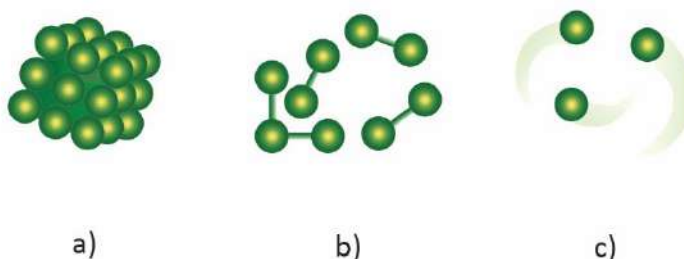
Kako je prethodno navedeno, hemija je nauka o materiji i promjenama kroz koje materija prolazi. *Materija* je sve ono što zauzima prostor i što ima masu. Materiju čine stvari koje možemo dodirnuti, poput radnog stola, ali i stvari koje su nevidljive našem oku, poput vazduha koji udišemo. Zavisno od sastava i svojstava mi razlikujemo nekoliko različitih podkategorija materije. *Supstanca* je forma materije koja ima određen sastav i jasna, odnosno definisana svojstva. Kombinacija dvije ili više supstanci, u kojoj svaka supstanca zadržava svoja definisana svojstva jeste *smjesa*. Primjer smjese je vazduh, u kojem imamo: azot, kiseonik, argon, ugljen-dioksid i vodu. Smjese mogu biti homogene i heterogene. *Homogena smjesa* ima isti sastav u svakom dijelu zapremine. Takav je gore spomenuti vazduh. *Heterogena smjesa* sa druge strane nema uniforman sastav. Heterogenu smjesu dobijemo kada pomiješamo ulje i vodu. Bez obzira da li se radi o homogenoj ili heterogenoj smjesi, ona se može razdvojiti na komponente bez promjene njihovog sastava i svojstava. Supstance iz smjese je često neophodno razdvojiti. Odabir odgovarajuće metode za razdvajanje supstanci iz smjese zavisi od sastava smjese i fizičkih svojstava pojedinih supstanci.

Postupci za odvajanje supstanci iz heterogenih smjesa su: odvajanje magnetom, filtracija, dekantovanje i sublimacija. Odvajanje magnetom je bazirano na mogućnosti da magnet više privlači neke supstance. Tako se željezo izdvaja iz smjese sa sumporom, jer magnet privlači željezo, a ne privlači sumpor. Filtracija je metoda odvajanja čvrste, nerastvorljive supstance od tečnosti uz pomoć filter papira. Školska kreda se ne rastvara u vodi i možemo je izdvojiti filtracijom. Ukoliko imamo veće, čvrste čestice u tečnosti, tečnost iznad taloga možemo odliti, odnosno dekantovati. Na ovaj način možemo razdvojiti pijesak i vodu. Sublimacija je prelazak supstance iz čvrstog u gasovito agregatno stanje bez zadržavanja u tečnom međustanju. Smjesu joda i kuhinjske soli možemo razdvojiti postupkom sublimacije. Prilikom zagrijavanja jod direktno prelazi u gasovito stanje (sublimira), a hlađenjem ponovno prelazi u čvrsto stanje (kristališe), pa se na taj način izdvaja iz smjese.

Postupci za odvajanje supstanci iz homogenih smjesa su isparavanje, destilacija i kristalizacija. Odvajanje isparavanjem se dešava tako što se smjesa zagrije pri čemu jedna od supstanci ključa i isparava. Na ovaj način se razdvajaju kuhinjska so i voda. Destilacija je postupak prevođenja tečnosti u

gas i kondenzovanja gasa u tečnost. Destilacija se naročito koristi kada želimo sačuvati sve komponente jedne homogene smjese. Kod razdvajanja homogenih smjesa više tečnosti koristi se frakciona destilacija. Frakcionom destilacijom se odvajaju dijelovi (frakcije) smjese, na osnovu različitih temperatura ključanja. Frakciona destilacija se primjenjuje u rafinerijama nafte kada se iz sirove nafte odjeljuju kerozin, benzin, dizel i druge frakcije. Kristalizacija je izdvajanje kristala iz rastvora.

Sve supstance mogu postojati u tri *agregatna stanja*: čvrstom, tečnom i gasovitom (Slika 2). Pored tri navedena, pri određenim uslovima supstanca može preći i u stanje plazme. Agregatno stanje supstance zavisi od relativne udaljenosti atoma i molekula od koje je supstanca sačinjena i jačine njihovog međudjelovanja. Za tijela u čvrstom agregatnom stanju kažemo da su čvrsta u smislu da se protive promjeni oblika. Udaljenost između atoma i molekula je mala i čestice su međusobno snažno povezane.



Slika 2. Modeli tri agregatna stanja: a) čvrsto, b) tečno i c) gasovito

Tijela u čvrstom agregatnom stanju prelaze u tečno agregatno stanje topljenjem. Pri tome se nastala tečnost ne protivi promjeni oblika, i zauzima oblik posude u kojoj se nalazi. Supstance u tečnom agregatnom stanju daljim zagrijavanjem prelaze u gasovito agregatno stanje. Udaljenost između čestica u gasu je relativno velika, i one se kreću slobodno i haotično. Promjenu agregatnih stanja vrlo dobro možemo vidjeti kod vode. U čvrstom agregatnom stanju se voda nalazi u obliku leda, koji topljenjem prelazi u tečnu vodu koja ključanjem, odnosno isparavanjem prelazi u gas, odnosno vodenu paru. Temperature topljenja i ključanja su jasno definisane, i njihove vrijednosti (ili temperaturni intervali) su poznati za sve do sada ispitane supstance.

Supstance mogu biti elementi ili jedinjenja. *Hemijski element* je supstanca koja se hemijskim postupcima ne može razdvojiti na jednostavnije supstance. Kako bi označili različite hemijske elemente hemičari se koriste simbolima. *Hemijski simbol* se sastoji od jednog ili dva slova gdje je prvo slovo uvijek veliko, a drugo malo. Tako će Co biti simbol kobalta, a CO formula molekule ugljen-monoksida. Većina simbola vodi porijeklo iz latinskog jezika, ali je to uglavnom slučaj sa od ranije poznatim elementima. U skorije vrijeme elementi su dobijali svoja imena (i simbole) po imenima gradova, država ili naučnika.

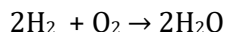
Većina elemenata može reagovati sa drugim elementima i graditi jedinjenja. Tako će vodonik reagovati sa kiseonikom i davati vodu. Voda će

imati potpuno drugačija svojstva od vodonika i kiseonika i uvijek će nastajati reagovanjem dva dijela vodonika i jednog dijela kiseonika. Voda je jedinjenje. *Jedinjenje* je supstanca koja se sastoji od atoma dva ili više elemenata hemijski povezanih u konstantnom odnosu. Jedinjenje se hemijskim postupcima može razdvojiti na elemente.

Supstance je moguće identifikovati na osnovu njihovog sastava ili na osnovu njihovih svojstava. Temperature topljenja i ključanja, kao i boja su fizička svojstva. *Fizičko svojstvo* može biti određeno bez promjene hemijskog sastava supstance. Na sličan način se mogu definisati i *fizičke promjene* kao promjene kod kojih se ne mijenja hemijski sastav supstanci, odnosno ne nastaje nova supstanca. Topljenje leda je primjer fizičke promjene. Voda se razlikuje od leda samo po izgledu, ali ne i po sastavu. *Hemijsko svojstvo* je svojstvo koje dolazi do izražaja tokom hemijske reakcije. Tako će hemijska svojstva vodonika doći do izražaja u procesu gorenja, odnosno spajanja sa kiseonikom, pri čemu nastaje voda. Gorenje je u ovom slučaju *hemijska promjena*, tj. reakcija kojom nastaje novo jedinjenje.

Osnovni hemijski zakoni

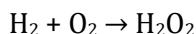
Zakon o održanju mase je postavio francuski hemičar Antoan Lavoazje (Antoine Lavoisier) 1774. godine. Zakon kaže da je zbir masa svih supstanci koje stupaju u hemijsku reakciju jednak zbiru masa svih proizvoda hemijske reakcije. Kao primjer ove zakonitosti možemo uzeti reakciju kiseonika i vodonika koji grade vodu. Hemijska reakcija koja opisuje datu promjenu je:



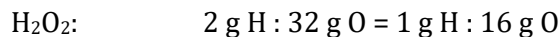
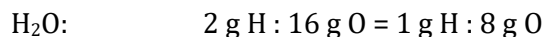
Ukoliko reaguje 2 g vodonika i 16 g kiseonika, masa nastale vode će biti 18 g. Prilikom hemijske reakcije dakle ne dolazi do promjene mase.

Zakon stalnih masenih odnosa je postavio francuski hemičar Prust (Joseph Proust) 1799. godine. Zakon kaže da jedno određeno hemijsko jedinjenje uvijek sadrži iste elemente u konstantnom masenom odnosu. Kao primjer ove zakonitosti opet možemo uzeti reakciju kiseonika i vodonika. Ukoliko u reakciju stupa 1 g vodonika, masa izreagovanog kiseonika će biti 8 g. Ukoliko u reakciju stupaju 2 g vodonika, masa izreagovanog kiseonika će biti 16 g. Odnos će dalje biti 3 g prema 24 g itd. Vidljivo je da je odnos mase vodonika i kiseonika uvijek isti, kao što se vidi u prikazanom slučaju kada ovi elementi grade vodu.

Zakon umnoženih masenih odnosa postavio je britanski hemičar i fizičar Džon Dalton (John Dalton) 1803. godine. Zakon kaže da ako dva elementa međusobno grade više različitih jedinjenja, onda različite mase jednog elementa, koje se jedine sa stalnom masom drugog elementa, stoje međusobno u odnosu malih cijelih brojeva. Kao primjer opet možemo uzeti reakciju vodonika i kiseonika. Ova dva elementa u reakciji mogu dati vodu (H_2O), ali i vodonik-peroksid (H_2O_2):



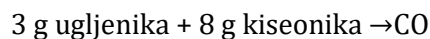
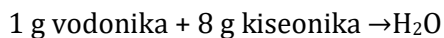
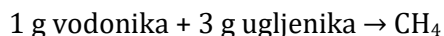
Ukoliko posmatramo mase kisonika koje reaguju sa 1 g vodonika, možemo primjetiti da se kod vode radi o 8 g, a kod vodonik-peroksida o 16 g kiseonika.



$$8 : 16 = 1 : 2$$

Mase (u ovom slučaju kiseonika) koje se jedine sa stalnom masom (u ovom slučaju vodonika) međusobno stoje u odnosu malih cijelih brojeva (1:2).

Zakon ekvivalentnih masa postavio je njemački hemičar Jeremijas Benjamin Rihter (Jeremias Benjamin Richter) 1792. godine. Zakon kaže da se hemijski elementi među sobom jedine u odnosu svojih ekvivalentnih masa ili proizvoda tih masa. Tako će 1 g vodonika reagovati sa 2 g ugljenika i dati metan. Istovremeno znamo da će 1 g vodonika reagovati sa 8 g kiseonika i dati vodu.



Zakon ekvivalentnih masa upućuje na činjenicu da će 3 g ugljenika i 8 g kiseonika takođe moći reagovati (u datom odnosu) da bi dali ugljen-monoksid.

O mjerenjima

Mjerenja i računanja su svakodnevna aktivnost hemičara. Postoji veliki broj jednostavnih i složenih instrumenata koje koristimo u mjerenjima. Tako dužinu možemo izmjeriti metrom ili pomičnim mjerilom, masu vagom, zapreminu menzutom ili pipetom, a temperaturu termometrom. Sve navedene veličine su *makroskopski parametri* koje određujemo direktno.

Fizičke veličine predstavljaju mjerljiva svojstva fizičkih objekata, dešavanja ili stanja (npr. dužina, masa, temperatura itd.). Fizičke veličine imaju svoja imena (nazive) i znakove (simbole).

Međunarodni sistem (SI) jedinica je zasnovan na osnovnim veličinama i jedinicama (Tabela 1). Obično kada želimo pokazati koliko ima neke supstance, u svakodnevnom životu koristimo neku od jedinica za masu (gram, kilogram...). Međutim, na pitanje koliko, trebalo bi odgovoriti brojem. Pa koliko ima vode, može značiti i koliko ima čestica (molekula) u posmatranom sistemu. *Mol* (simbol: mol) je jedna od sedam SI osnovnih jedinica i obično se koristi u hemiji. Mol mjeri količinu supstance sistema i definiše se kao količina supstance koji sadrži toliko jedinki (atoma, molekula...) koliko ima atoma u tačno 0,012 kilograma ugljenikovog izotopa C-12. Ova količina je poznata kao Avogadrov broj i približno iznosi $6,0221415 \cdot 10^{23}$.

Tabela 1. Osnovne fizičke veličine i jedinice

Ime	Znak	Ime	Znak
<i>Dužina</i>	<i>l</i>	Metar	m
<i>Masa</i>	<i>m</i>	Kilogram	kg
<i>Vrijeme</i>	<i>t</i>	Sekunda	s
<i>Električna struja</i>	<i>I</i>	Amper	A
<i>Termod. temp.</i>	<i>T</i>	Kelvin	K
<i>Količina supstance</i>	<i>n</i>	Mol	mol
<i>Intenzitet svjetlosti</i>	<i>I_v</i>	Kandela	cd

Kako bismo odgovorili onda na pitanje "koliko ima vode ako je njena masa 18 g"? U samo 18 g vode ima oko $6,022 \cdot 10^{23}$ molekula vode. Međutim, teško je baratati tako velikim brojevima, pa zbog toga koristimo jedinicu za količinu supstance – mol. Znači da u 18 g vode ima $6,022 \cdot 10^{23}$ molekula vode ili 1 mol molekula vode.

Izvedene veličine i jedinice definisane su odnosima osnovnih veličina i jedinica. Često korištene izvedene veličine prikazane su u tabeli (Tabela 2):

Tabela 2. Izvedene fizičke veličine i jedinice

Fizička veličina	Jedinica	Znak	Definicija
<i>Sila</i>	Njutn	<i>N</i>	kg m s^{-2}
<i>Pritisak</i>	Paskal	<i>Pa</i>	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
<i>Energija</i>	Džul	<i>J</i>	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
<i>Snaga</i>	Vat	<i>W</i>	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$
<i>Količina naelektrisanja</i>	Kulon	<i>C</i>	A s

Važno je pomenuti i gustinu. *Gustina* (simbol: ρ) se definiše kao količnik mase i zapremine ($\rho = m/V$). Jedinica će prema tome biti kg m^{-3} ili g cm^{-3} . U praksi se često mogu sresti i jedinice koje nisu u okviru SI sistema, ali su dopuštene. Takve su litar ($1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$), tona (10^3 kg) ili jedinica za pritisak – bar (10^5 Pa). Brojne vrijednosti fizičkih veličina kreću se unutar više redova veličina, pa se sa ciljem pojednostavljivanja pisanja preporučuju prefiksi (Tabela 3). Prefiksi prilikom pisanja dolaze ispred jedinice fizičke veličine.

Tabela 3. Faktori i prefiksi kod brojnih vrijednosti

Faktor	Ime	Znak
10^{24}	jota	Y
10^{21}	zeta	Z
10^{18}	eksa	E
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10^2	hekto	h
10^1	deka	da
10^0	-	-
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	mikro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	piko	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	ato	a
10^{-21}	zepto	z
10^{-23}	jokto	y

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Koji od navedenih primjera predstavljaju hemijsku promjenu?

- (a) Duvanje balona vazduhom
- (b) Zamrzavanje tečne žive
- (c) Ubacivanje komada limuna u natrijum-hidroksid
- (d) Rezanje komada papira na dva dijela
- (e) Gorenje drveta

Zadatak 2.

Koji od navedenih primjera predstavljaju fizičku promjenu?

- (a) Korozija auta
 - (b) Razbijanje staklene čaše
 - (c) Eksplozija vatrometa
 - (d) Paljenje šibice
 - (e) Pečenje kolača
-

Zadatak 3.

Koji od navedenih primjera predstavljaju hemijsku promjenu?

- (a) Farbanje ograde crvenom bojom
- (b) Rđanje bicikla
- (c) Topljenje sladoleda
- (d) Grebanje stola ključevima
- (e) Pravljenje snješka

Zadatak 4.

Koji od navedenih primjera predstavljaju fizičku promjenu?

- (a) Prženje jaja
- (b) Varenje trešanja
- (c) Telefon koji pada na beton
- (d) Stvaranje adenozin-trifosfata (ATP) u ljudskom tijelu
- (e) Eksplozija amonijum-bikarbonata u luci u Bejrutu

Zadatak 5.

Napiši H pored hemijske promjene i F pored fizičke promjene!

- (a) Gorenje papira
- (b) Rezanje dijamanta
- (c) Cijepanje drva
- (d) Varenje hrane u ustima enzimom amilazom
- (e) Rastvaranje soli u vodi

Odgovori: 1. E, 2. B, 3. B, 4. C, 5. a) H, b) F, c) F, d) H, e) Promjena se ne može jasno klasifikovati ni fizička ni hemijska. Iako natrijum-hlorid u vodi disosuje na jone natrijuma i hlora, i dalje se radi o kuhinjskoj soli u vodi. Promijenio se samo raspored jona. Diskutuj temu sa profesorom!

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Gorenje uglja

Zadatak: Zapalite komadić uglja i utvrdite kakva je to promjena!

Materijal: Komadić uglja.

Pribor: Laboratorijska kliješta, izvor toplote (plamenik, špiritna lampa).

Uputstvo za rad: Pomoću laboratorijskih kliješta unesite komadić uglja u plamen. Ispod plamenika, radi zaštite laboratorijskog stola poželjno je da stavite azbestnu mrežu, jer komadići užarenog uglja mogu oštetiti laboratorijski sto.

Zapažanja i zaključci: Ugalj gori. Pored ugljenika ugalj sadrži veće ili manje količine drugih elemenata od kojih su najvažniji: vodonik, kiseonik, sumpor i azot. Ugalj sadrži različite neorganske supstance koje čine pepeo poslije njegovog sagorijevanja. Gorenje je oksidacija, to je hemijska promjena.

Pitanja i zadaci: Kakva promjena se dešava kod gorenja uglja?

Eksperiment 2. Gorenje drveta

Zadatak: Zapalite drveni štapić i utvrdite kakva je to promjena!

Materijal: Drveni štapić.

Pribor: Izvor toplote (plamenik, špiritna lampa), azbestna mrežica.

Uputstvo za rad: U plamen unesite drveni štapić! Posmatrajte šta se dešava kod gorenja drveta!

Zapažanja i zaključci: Drvo gori. U sagorijevanju drveta učestvuje kiseonik iz vazduha. Kiseonik se jedini sa drugim supstancama. Sjedinjavanje kiseonika sa drugim supstancama naziva se oksidacija. To je hemijska promjena. Sagorijevanje drveta je praćano oslobađanjem toplote i svjetlosti.

Pitanja i zadaci: Kakva promjena se dešava kod gorenja drveta? Šta se oslobađa gorenjem drveta?

Eksperiment 3. Ugljenisanje šećera

Zadatak: Zagrijavati šećer dok ne pocrni i utvrditi kakva je to promjena! Ispitati ukus nastale crne supstance i utvrditi da li se šećer hemijski promijenio! U toku zagrijavanja šećera, utvrditi kakav je miris gasova koji nastaju!

Materijal: Šećer.

Pribor: Epruveta, kašičica, izvor toplote (plamenik, špiritna lampa), hvataljka za epruvete.

Uputstvo za rad: Nasuti šećer do četvrtine epruvete. Epruvetu postepeno zagrijavati.

Zapažanja i zaključci: Prilikom zagrijavanja šećera dolazi do promjene njegove boje, preko žute do crne boje. Ukus crne supstance nije isti kao i ukus šećera. Pri zagrijavanju šećera dešava se hemijska promjena.

Supstanca	Vrsta supstance	Agregatno stanje	Boja	Ukus
Šećer	Jedinjenje	Čvrsto	Bijela	Sladak
Ugljenik	Element	Čvrsto	Crna	Bez ukusa

Pitanja i zadaci: Koje promjene uočavate pri ugljenisanju šećera? Šta nastaje na dnu epruvete kad prestanu izlaziti gasovi? Da li je supstanca na dnu epruvete šećer? Da li je ugljenisanje šećera fizička ili hemijska promjena?

Eksperiment 4. Rastvaranje kuhinjske soli u vodi i isparavanje rastvarača

Natrijum-hlorid (kuhinjska so, NaCl) se javlja u prirodi kao kamena so. To je kristalna supstanca, bijele boje, slanog ukusa sa jakim kristalnom rešetkom. Topi se na 800,4 °C, a ključa na 1413 °C. Gustina NaCl iznosi $\rho = 2,164 \text{ g cm}^{-3}$. Rastvorljivost NaCl se mijenja sa promjenom temperature. Voda, H₂O je najvažnije neorgansko jedinjenje. Ulazi u sastav svih živih organizama i neophodna je za njihov opstanak. Zbog visoke polarnosti svojih molekula voda posjeduje veliku sposobnost rastvaranja, i to prvenstveno supstanci sa jonskom i polarnom kovalentnom vezom. Na običnoj temperaturi voda je tečnost bez boje, ukusa i mirisa, koja na atmosferskom pritisku ključa na 100 °C, a očvršćava na 0 °C. Voda je veoma stabilna supstanca. Njeno razlaganje počinje tek na temperaturi iznad 2000 °C: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Zadatak: Utvrdite o kakvoj se promjeni radi pri rastvaranju kuhinjske soli u vodi i isparavanju vode iz rastvora kuhinjske soli!

Materijal: Kuhinjska so, voda.

Pribor: Satno staklo, šibica, kapaljka, špiritna lampa, laboratorijska kliješta, epruveta (čša).

Postupak: U epruvetu (ili čašu) usuti ¼ kašičice kuhinjske soli i nekoliko mL vode, a zatim dobro promućkati. Ispitati ukus rastvora. Na satno staklo sipati nekoliko kapi rastvora i zagrijavati dno satnog stakla. Posmatrati reakciju i zabilježiti zapažanja!

Zapažanja i zaključci: Prilikom rastvaranja NaCl u vodi dobija se rastvor slanog ukusa.

Nakon isparavanja vode iz rastvora kuhinjske soli na satnom staklu su ostali kristali kuhinjske soli. Rastvaranjem kuhinjske soli došlo je do fizičke promjene.

Pitanja i zadaci: Po kojim svojstvima se može prepoznati kuhinjska so? Da li se rastvaranjem NaCl u vodi mijenjaju sve njegova karakteristična svojstva? Šta ostane kada se iz rastvora NaCl zagrijavanjem ispari voda? Koliko grama ima u 0,1 mol NaCl? $M(\text{NaCl}) = 58,4 \text{ g mol}^{-1}$.

Eksperiment 5. Sublimacija joda

Zadatak: Sublimirati jod i zabilježiti zapažanja!

Materijal: Kristalni čvrsti jod.

Pribor: Čša, satno staklo, azbestna mrežica.

Postupak: U čši zagrijati 1 g čvrstog joda. Čšu poklopiti satnim staklom u koje smo prethodno sipali malo vode. Izdvajaju se ljubičaste pare joda u gasovitom stanju, a na satnom staklu dolazi do lagane kristalizacije.

Zapažanja i zaključci: Zagrijavanjem čvrsti jod sublimira u ljubičaste pare a nakon nekog vremena dolazi do pojave kristala na satnom staklu. Sublimacija i naknadna kristalizacija joda su fizičke promjene.

Napomena: Jod je u svom elementarnom obliku toksičan, a njegove pare iritiraju pluća i oči. Najveća dozvoljena koncentracija u vazduhu pri radu sa jodom je 1 mg m^{-3} . Nedostatak joda izaziva poremećaj rada štitne žlijezde, pa je neophodno njegovo unošenje hranom.

Pitanja i zadaci: Da li kristali joda zagrijavanjem prelaze u tečno stanje? Šta vidite na dnu čaše? Šta je sublimacija?

Ekspiriment 6. Kristalizacija $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ iz vodenog rastvora soli

Bakar(II)-sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) je najpoznatija i najčešće korištena so bakra poznata pod nazivom plavi kamen ili modra galica. Nastaje rastvaranjem bakra u razblaženoj H_2SO_4 uz prisustvo kiseonika iz vazduha. Iz vodenog rastvora kristališe u obliku velikih plavih kristala. Zagrijavanjem se kristalna voda gubi, nastaje bijeli CuSO_4 , koji ponovnim vezivanjem vode dobije plavu boju. Kristalizacija je pojava gdje se molekule neke supstance u prezasićenom rastvoru izdvajaju u formi kristala. Postoji više načina pomoću kojih se inicira pojava kristala, a to su: miješanje, hlađenje, povećanje koncentracije rastvora i dr.

Zadatak: Izvršiti kristalizaciju $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ iz vodenog rastvora soli.

Materijal: Modra galica $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, voda.

Pribor: Čaša, stakleni štapić, končić.

Postupak: U staklenu čašu dodati oko 20 cm^3 destilovane vode i u njoj rastvoriti modru galicu, tako da se dobije zasićen rastvor. Za stakleni štapić privezati končić i uroniti ga u rastvor. Čašu sa zasićenim rastvorom $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ostaviti da stoji preko noći.

Zapažanja i zaključci: Tokom noći se na končiću uronjenom u zasićeni rastvor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ počinju izdvajati kristali. Izdvajanje kristala modre galice predstavlja proces kristalizacije.

Pitanja i zadaci: Šta je kristalizacija? Da li se kristalizacijom čvrste supstance mogu osloboditi od nečistoća? Koje boje su kristali modre galice? Izračunati procentni udio kristalne vode u modroj galici $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ar}(\text{Cu}) = 40,08$, $\text{Ar}(\text{S}) = 32,06$, $4 \cdot \text{Ar}(\text{O}) = 64,00$, $5 \cdot \text{Mr}(\text{H}_2\text{O}) = 90,00$ (rješenje: 39,79%).

Ekspiriment 7. Oslobođanje vode iz kristala modre galice

Zadatak: Oslobođiti vodu iz kristala modre galice.

Materijal: Modra galica

Pribor: Epruveta od vatroostalnog stakla, porculanska šolja, špiritna lampa, stalak sa hvataljkom, šibica.

Uputstvo za rad: U suhu epruvetu od vatroostalnog stakla sipati kašičicu modre galice. Epruvetu učvrstiti za stativ, u kosom položaju, tako da joj otvor bude niži od dna. Ispod otvora epruvete staviti porculansku šolju. Plamenom špiritne lampe zagrijavati modru galicu. Posmatrati promjene u epruveti.

Zapažanja i zaključci: Prilikom zagrijavanja dolazi do oslobođanja kristalne vode iz modre galice. Isparavanjem kristalne vode iščezava i plava boja. Modra boja kristala potiče od molekula vode i njenim isparavanjem modra galica gubi boju.

Pitanja i zadaci: Šta se dešava zagrijavanjem modre galice? Od čega potiče modra boja kristala?

Atomi, molekule i joni

Pitanja o građi svijeta oko nas su zaokupljala ljude od samog nastanka civilizacije. Materija je izgrađena od, za oko nevidljivih blokova, i pitanja o njihovim svojstvima su dugo bila predmet interesovanja, prvo u filozofiji, a onda i u nauci.

Ideja o sitnim gradivnim česticama se u petom vijeku p.n.e. pojavila u Staroj Grčkoj. Filozofi Leukip i Demokrit su najsitnije čestice nazivali *atomos*, što znači nedjeljivo, a moderna riječ "atom" izvedena je iz ovog naziva. Demokrit je čak predložio da su različite vrste i kombinacije ovih najsitnijih čestica odgovorne za različite oblike materije. Ideje Leukipa i Demokrita su u to vrijeme bile prilično ignorisane i zanemarene, sve do 19. vijeka, kada se po prvi put rade eksperimenti kako bi se objasnila struktura materije. *Eksperiment* ili *ogled* je postupak kojim se proučava uzročno-posljedična veza. Na osnovu eksperimenata je engleski naučnik Džon Dalton (John Dalton, 1766–1844) opisao prvu atomsku teoriju. Definicija molekula i jona je uslijedila uskoro, jer u nauci jedno otkriće uvijek otvara put novim saznanjima.

Rane ideje o atomima i evolucija atomske teorije

Daltonovi eksperimenti doveli su do najranijih mjerenja atomskih masa i koncepta atomske strukture i reaktivnosti. *Daltonova atomska teorija* sadržavala je sljedeće ideje:

1. Svaka supstanca se sastoji od atoma. Atomi su veoma sitne čestice koje se ne mogu dalje dijeliti u toku hemijske reakcije. Oni su međusobno povezani privlačnim silama.
2. Postoje prosti atomi – atomi elemenata i složeni atomi – atomi jedinjenja, koji se pri hemijskim reakcijama raspadaju na atome elemenata. Atomi jednog te istog elementa su međusobno jednaki po masi, obliku i veličini i razlikuju se od atoma drugog elementa.
3. Hemijska jedinjenja nastaju spajanjem atoma različitih elemenata pri čemu nastaju složeni atomi. Masa složenog atoma jednaka je zbiru masa atoma elemenata od kojih je sastavljen.
4. Atomi se ne mogu stvoriti niti mogu biti uništeni.

Poput ideja Leukipa i Demokrita, Daltonove teorije nisu bile odmah prihvaćene, ali od 19. vijeka one postaju priznate, sa izmjenama i dopunama koje se odnose na subatomske čestice i međusobnu konverziju energije i mase.

Daltonov značaj u razvoju moderne atomske teorije prepoznat je označavanjem jedinice atomske mase kao Dalton. Daltonova atomska teorija je prva kompletna teorija koja je pokušala da objasni strukturu materije

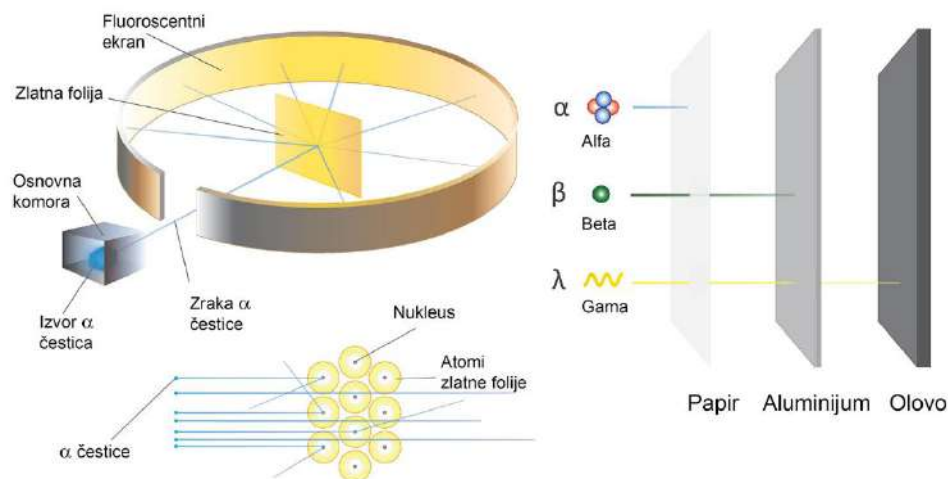
pomoću atoma. Bazirano na Daltonovoj atomskoj teoriji *atom* se može definisati kao osnovna jedinica elementa koja može stupati u hemijske reakcije. Dalton je zamislio atom kao nedjeljivu česticu izuzetno malih dimenzija. Međutim, uskoro će naučnici otkriti *elektron* – česticu manju od atoma. Time se otvorio put saznanju atomske strukture izgrađene od subatomske čestice: elektrona, protona i neutrona.

Napredak u razumijevanju strukture materije i atoma se desio nakon eksperimenata sa katodnim zrakama. Ako se u staklenoj cijevi stvori vakuum, i ako u tu istu staklenu cijev stavimo dvije elektrode pod naponom, primjetićemo da cijev svijetli. Utvrđeno je da se svjetlost u vakuumske cijevi javlja uzrokovano zracima koji su dolazili sa katode. *Katodne zrake* su ništa drugo do struje elektrona uočene u vakuumskim cijevima. Tako su nazvane, jer ih u vakuumske cijevi emituje negativna elektroda ili katoda. Da bi elektroni osvijetlili staklenu cijev, prvo ih je potrebno odvojiti od atoma od kojih je građena negativno naelektrisana katoda. Budući da su elektroni negativno naelektrisani, katoda ih odbija i usmjerava na anodu. Katodni zraci su brzi i nevidljivi i putuju pravolinijski kroz praznu cijev. Napon primijenjen između elektroda ubrzava ove čestice male mase do velikih brzina.

Otkriće katodnih zraka je bilo interesantno mnogim naučnicima. Naučnik Tomson (Joseph John Thomson, 1856–1940) je proučavao katodne cijevi i došao na ideju da čestice u katodnim zrakama moraju biti negativne, jer su ih odbijali negativno naelektrisani predmeti. Te veoma sitne dijelove atoma nazvao je "*elektronima*". Svojim eksperimentima Tomson je takođe i osporio Daltonovu atomsku teoriju, jer je Daltonova atomska teorija tvrdila da su atomi najmanje čestice materije u svemiru. U nastavku istraživanja 1909. godine je naučnik Robert Miliken (Robert Andrews Millikan, 1868–1953) odredio naelektrisanje elektrona: $1,60 \cdot 10^{-19}$ C. Određena je i masa elektrona i ona iznosi približno $1/1837$ dio mase atoma vodonika (odnosno protona). Postalo je jasno da atomi nisu najsitnije čestice. Tomson je pokušao prilagoditi atomsku teoriju novim saznanjima. Predstavio je *model atoma jagode*. Po tom modelu atom predstavlja dosta nejasnu formu pozitivnog naelektrisanja u koje su na različitim mjestima uronjeni elektroni, poput sjemenki na jagodi (jagoda je inače jedino voće koje ima sjemenke sa vanjske strane). Ovaj model atoma je bio prelazno rješenje i zadržao se dosta kratko.

Dalji napredak u razumijevanju strukture atoma desio se nakon otkrića radioaktivnosti. Radioaktivnost je pojava da određeni hemijski elementi spontano emituju nevidljive veoma proodne zrake. Ispitivanjem radioaktivnih zraka ustanovilo se da se u stvari radi o tri tipa zraka: α , β i γ . Za α -zrake je utvrđeno da se radi o pozitivno naelektrisanim atomima (jonima) helijuma. Gore pomenute β -zrake su identifikovane kao struja elektrona koju emituje radioaktivni element, a γ -zrake su elektromagnetno zračenje malih talasnih dužina. Radioaktivnost, odnosno α -zrake su iskoristili naučnici Gajger i Mardsen (Johannes Wilhelm "Hans" Geiger 1882–1945, Ernest Marsden 1889-1970) za eksperiment sa zlatom (Slika 3). Oni su tanak listić zlata izložili dejstvu α -zraka i utvrdili su da većina zračenja jednostavno i bez skretanja prolazi kroz metal. Mali broj čestica se ipak odbio. Na osnovu ovog eksperimenta naučnik Raderford (Ernest Rutherford, 1871–1937) je zaključio da u atomima postoji veliki prazan prostor, te da je u centru atoma

koncentrisano pozitivno naelektrisanje, od koga se α -zrake (pozitivno naelektrisana jezgra helijuma) odbijaju.



Slika 3. Ilustracija eksperimenta sa listićem zlata i α česticama koji su izveli Gajger i Mardsen (lijevo) i ilustracija penetrativnosti α , β i γ radioaktivnosti (desno)

Narednim eksperimentima sa katodnom cijevi utvrđeno je da se u jezgrima atoma nalaze pozitivno naelektrisani *protoni*. Na osnovu svih saznanja naučnik Raderford je postavio novi, *dinamički model atoma*. Po ovom modelu atom se sastoji od pozitivno naelektrisanog jezgra oko kojeg kruže negativno naelektrisani elektroni, kao što u Solarnom sistemu planete kruže oko Sunca. Broj elektrona je jednak broju protona i atom je kao cjelina elektroneutralan.

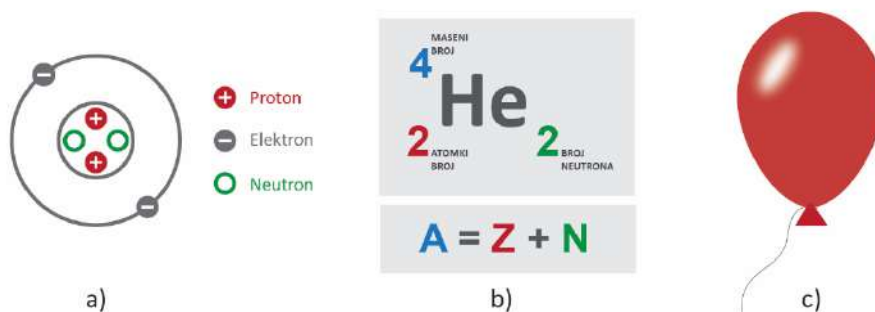
Otkriće protona je otvorilo i pitanje po čemu se razlikuju atomi različitih elemenata. Serijom eksperimenata dokazano je da *atomi jednog hemijskog elementa sadrže isti broj protona u jezgru*. Broj protona u jezgru atoma se naziva atomski ili *redni broj*. Redni broj pišemo u donjem lijevom uglu simbola hemijskog elementa:

${}^1\text{H}$	simbol vodonika sa označenim rednim brojem
${}^2\text{He}$	simbol helijuma sa označenim rednim brojem
${}^{26}\text{Fe}$	simbol željeza sa označenim rednim brojem

Pojava atoma jednog te istog hemijskog elementa sa različitom atomskom masom je naučnike navela da pomisle da se u atomskom jezgru osim protona nalaze i neutralne čestice, sa masom približnom masi protona. Ove čestice su nazvane *neutroni*. S obzirom da je preko 99,9% mase atoma koncentrisano u atomskom jezgru zaključeno je da je masa atoma nekog elementa jednaka zbiru masa protona i neutrona u jezgru.

Atomi jednog te istog hemijskog elementa koji imaju ista hemijska svojstva, a razlikuju se po masi se nazivaju *izotopi*. Gotovo svi hemijski elementi imaju dva ili više izotopa. Izotopi hemijskih elemenata se obilježavaju tako da se kao indeks dolje lijevo stavlja atomski ili redni broj, a

kao indeks gore lijevo maseni broj. *Maseni broj* je zbir broja protona i neutrona u jezgru atoma.



Slika 4. Model atoma helijuma (lijevo), simbol helijuma sa rednim i atomskim brojem (sredina) te balon (desno) koji je zbog male gustine He lakši od vazduha

Helijum je hemijski element koji se nalazi u vidu jednoatomnog gasa bez boje, mirisa i ukusa. Poznata su dva stabilna prirodna izotopa helijuma: ${}^3\text{He}$ i ${}^4\text{He}$ i četiri radioaktivna jako nestabilna izotopa (${}^5\text{He}$, ${}^6\text{He}$, ${}^7\text{He}$ i ${}^8\text{He}$). Model i simbol atoma helijuma sa rednim i atomskim brojem su prikazani na slici 4.

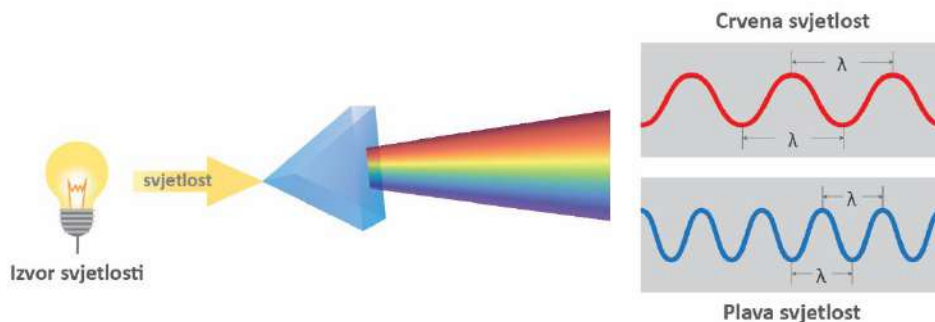
Rutherfordov model atoma nije mogao objasniti stabilnost atoma (kako se negativno nabijeni elektron, dok kruži oko atomskog jezgra nakon nekog vremena ne sudari sa pozitivno naelektrisanim jezgrom atoma), te je predstavljao prelazno rješenje i osnovu Borovog modela atoma koji je ubrzo uslijedio.

Elektromagnetna energija i priroda svjetlosti

Dalji razvoj modela atoma je zavisio od razumijevanja prirode elektromagnetnog zračenja. Kada slušamo radio, koristimo mobilni telefon, palimo svjetlo, snimamo rendgenski snimak ili vidimo boje duge, doživljavamo različite oblike elektromagnetnog zračenja.

Sve gore navedene vrste elektromagnetnog zračenja, uključujući i vidljivu svjetlost, sastoje se od čestica koje se kreću kao talasi energije (ponašaju se i kao čestice i kao talasi). Ideja dvojne (dualne) prirode svjetlosti (zračenja) je na momente teška za razumijevanje, ali je tačna, jer nam to govore eksperimenti. U nekim eksperimentima svjetlost se ponaša kao elektromagnetni talas, a u drugima kao čestica.

Elektromagnetni talasi su veoma slični talasima na moru. Kada odete na plažu, primijetićete da se voda u svakom talasu podiže i spušta kad talas dolazi do obale. Talasi na moru imaju svoj maksimum i minimum. Maksimum talasa će označavati najvišu tačku, a minimum najnižu tačku na talasu. Talasi elektromagnetnog zračenja takođe imaju maksimume i minimume. *Talasna dužina* (simbol λ , lambda) je udaljenost maksimuma jednog do maksimuma drugog talasa. Kod nekih vrsta zračenja, maksimumi su udaljeni, dok su kod drugih blizu (Slika 5).



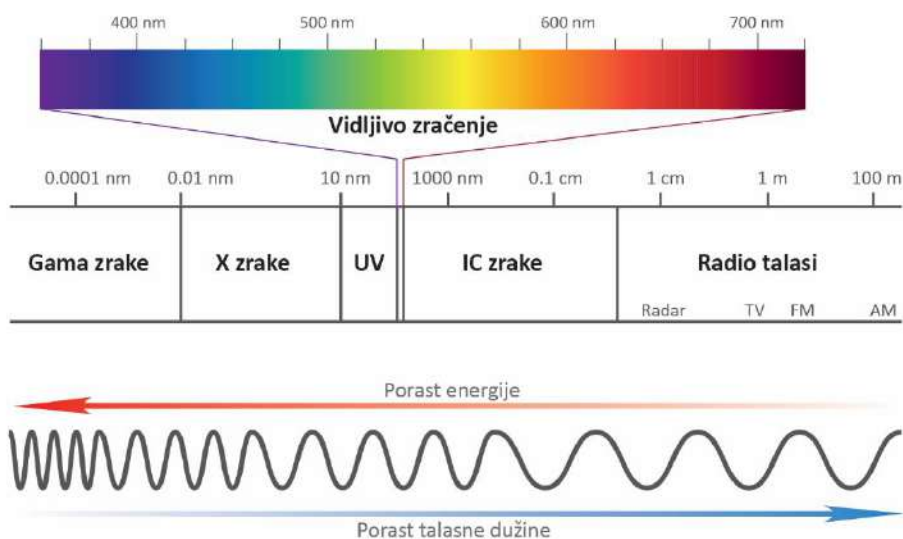
Slika 5. Talasne dužine svjetlosti. Svjetlost koja prolazi kroz prizmu se razlaže na spektar vidljivih boja kakav vidimo u dugi. Zračenje crvene boje ima veće talasne dužine od zračenja plave boje

Frekvencija (simbol ν , ni) je broj koji pokazuje koliko puta maksimumi talasa prođu tačku u vremenu od 1 s. Bilo koje elektromagnetno zračenje putuje brzinom svjetlosti (c). Brzina svjetlosti u vakuumu je jednaka $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Veza između brzine svjetlosti (m s^{-1}), talasne dužine (m) i frekvencije (s^{-1}) je data talasnom jednačinom:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Elektromagnetni spektar je raspored različitih vrsta elektromagnetnog zračenja posmatrano od najvećih pa do najkraćih talasnih dužina (Slika 6). Prema talasnoj jednačini, kako se talasna dužina smanjuje tako frekvencija raste. Energija elektromagnetnog zračenja je direktno povezana sa frekvencijom, što istovremeno znači da je energija obrnuto povezana sa talasnom dužinom. Dakle, kako se talasna dužina zračenja povećava, tako frekvencija i energija opadaju. Na jednom kraju elektromagnetnog spektra nalaze se zračenja dugih talasnih dužina, poput radio talasa. Radio talasi se koriste za AM i FM radio opsege, ali i za mobilne telefone i TV signale. Talasna dužina tipičnog AM radio talasa može biti dugačka kao fudbalsko igralište. Mikrotalasne pećnice sa druge strane koriste kraće talasne dužine i veće frekvencije od prethodno spomenutih radiotalasa. Infracrveno zračenje (IR) je odgovorno za toplotu koju osjećamo kada smo izloženi Sunčevom zračenju. Infracrveni dio spektra takođe koriste i daljinski upravljači kada mijenjamo kanal ili jačinu zvuka na televizoru. Vidljivo svjetlo, sa talasnim dužinama između 400 i 800 nm, je jedino zračenje koje naše oči mogu otkriti. Crveno svjetlo ima najdužu talasnu dužinu od 700 nm, talasne dužine narandžastog svjetla su oko 600 nm, a zeleno svjetlo je talasne dužine od oko 500 nm. Ljubičasto svjetlo sa talasnom dužinom od 400 nm ima najkraću talasnu dužinu vidljive svjetlosti, i logično najveću energiju. Svijet oko nas vidimo u bojama, budući da objekti reflektuju samo zračenje određenih talasnih dužina, koje potom naše oči apsorbuju. Ultraljubičasto (UV) zračenje ima kraće

talasne dužine i veće frekvencije od ljubičastog svjetla vidljivog dijela opsega. UV zračenje koje dolazi od Sunca okarakterisano je velikom energijom. Ono može izazvati ozbiljne opekotine, i dovesti do raka kože. UV zračenje sa Sunca je blokirano ozonskim omotačem, ali je i kozmetička industrija razvila kreme za sunčanje. Rendgenske zrake (x-zrake) imaju kraće talasne dužine od ultraljubičastog zračenja, što znači da imaju visoke frekvencije. X-zrake stoga mogu prolaziti kroz meke supstance, ali ne i kroz metal ili kosti, te ih koristimo da vidimo slike zuba i kostiju u tijelu. Gama-zračenje se odlikuje veoma malim talasnim dužinama i velikom energijom. Veoma je prodorno, i za ljude i živi svijet veoma štetno, a ranije smo ga prepoznali i opisali kao γ radioaktivno zračenje.

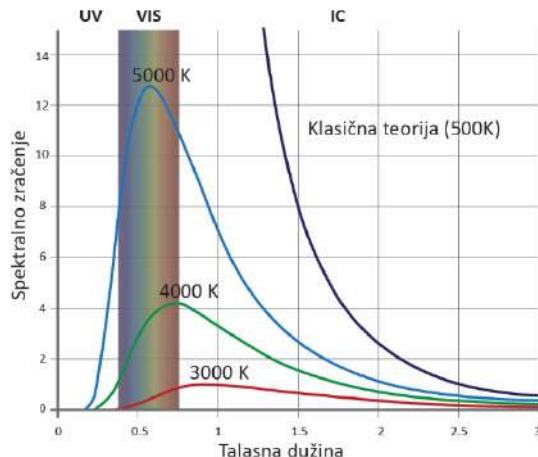


Slika 6. Spektar elektromagnetnog zračenja

Iz prikazanog elektromagnetnog spektra je jasno da je svjetlost koju vidimo ništa drugo do skup elektromagnetnih talasa. Za to postoje i dokazi, a to su pojave interferencije i difrakcije svjetlosti. *Interferencija* je pojava da dva talasa djeluju jedan na drugoga. Najlakše se uočava na vodi kada posmatramo talase koji nastaju kada istovremeno na određenoj udaljenosti u vodu bacimo dva kamena. Nastali talasi se u određenim tačkama prostora pojačavaju, a u drugim poništavaju. Kaže se da nastaje konstruktivna i destruktivna interferencija. *Difrakcija* je pojava prividnog skretanja talasa sa prvobitnog pravca prostiranja pri njegovom nailasku na prepreku. Difrakciju je takođe moguće primijetiti na vodi kada posmatramo more i pojavu da se talasi "savijaju" kada naiđu na stijene ili ulaz u luku.

Kada zagrijete komad drveta on se zapali, užari i emituje toplotu i svjetlost (zračenje). Isti komad drveta može apsorbovati (upiti) neke vrste zračenja. Materija dakle može apsorbovati i emitovati zračenje. Ako bi posmatrali emisijski spektar koji zrači (emituje) užareno crno tijelo očekivali bi da spektar bude kontinualan (da tijelo emituje zračenje svih talasnih dužina) te da se sa smanjenjem talasne dužine emitovanog zračenja povećava njegova

energija. To se bar moglo zaključiti iz spektra elektromagnetnog zračenja na Slici 6. Međutim, eksperimenti su pokazali da se na spektru pojavljuje maksimum te da energija zračenja rapidno opada kada se ide ka manjim talasnim dužinama, kako je vidljivo na Slici 7.



Slika 7. Spektar zračenja crnog tijela

Pojava je nazvana ultraljubičasta katastrofa, jer je do nje dolazilo pri talasnim dužinama koje odgovaraju UV dijelu spektra, a cijela zakonitost je poznata pod imenom: *zakon zračenja crnog tijela*. Objašnjenje ovog eksperimenta je dao naučnik Maks Plank (Max Planck, 1858–1947). On je zaključio da se energija materiji ne može uzimati ili predavati proizvoljno, već u tačno određenim “paketima” koje je on nazvao *kvanti*. To nije ništa neobično. Zamislite da želite poslati paket poštom. Paket ne može imati proizvoljne dimenzije, jer ga pošta neće primiti. On mora stati u jednu od ponuđenih koverti ili kutija. Ista situacija je i sa zračenjem koje tijelo emituje (daje) ili apsorbira (prima). Plank je dao i formulu kojom se izražava energija kvanta:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

gdje je: E – energija kvanta, ν – frekvencija, h – Plankova konstanta ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J s), c – brzina svjetlosti u vakuumu ($3 \cdot 10^8$ m s⁻¹) i λ – talasna dužina (m).

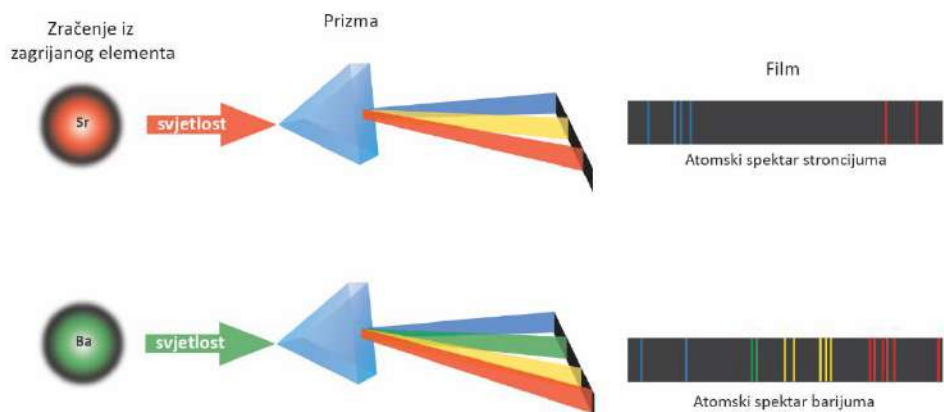
Konačno, velikom zaslugom Alberta Ajnštajna (Albert Einstein, 1879–1955), ali i mnogih drugih naučnika došlo se do ideje fotona. *Foton* (prema grč. φῶς – svjetlost), kvant svjetlosti ili kvant elektromagnetnog zračenja je osnovni djelić energije elektromagnetnog zračenja tj. elementarna čestica koja je posrednik u prenošenju elektromagnetnog međudjelovanja. Foton je dakle i čestica i talas, a dato saznanje ima ogromne posljedice po ideje o strukturi atoma i materije uopšte.

Pored zračenja crnog tijela, u korist ideje da se svjetlost sastoji od čestica govorili su i fotoelektrični i Komptonov efekat, kao i linijski spektri atoma o kojima će biti riječi u narednom poglavlju. *Fotoelektrični efekat* predstavlja emisiju elektrona iz metalnih listića obasjanih intenzivnom svjetlošću. Pri

fotoelektričnom efektu foton se sudara sa elektronom i predaje mu cjelokupnu energiju. Takav elektron napušta metal. Ovo je inače princip na kome funkcionišu solarni paneli. Ukoliko foton preda elektronu samo dio energije, dolazi do Komptonovog efekta. *Komptonov efekat* je rasijanje fotona (čestice svjetlosti) sa atoma pri čemu foton gubi dio energije i mijenja talasnu dužinu. Talasna dužina odbijenog fotona (zračenja) je veća, a energija manja.

Borov model atoma

Sva saznanja do kojih se došlo su imala uticaj i na model atoma. Najveći doprinos tu je dao naučnik Nils Bor (Niels Henrik David Bohr 1885–1962) koji je svoju teoriju formirao zahvaljujući linijskim spektrima atoma (Slika 8). Užareni gasovi ne emituju kontinuirani već linijski spektar, odnosno emituju elektromagnetno zračenje samo određenih talasnih dužina. Takav emisijski linijski spektar karakterističan je za svaki hemijski element.



Slika 8. Model nastanka linijskih spektara atoma. Ukoliko se svjetlost koja dolazi od zagrijanog hemijskog elementa (na slici su prikazani Sr i Ba) propusti kroz prizmu, vidi se spektar sa linijama (linijski spektar)

Nils Bor je povezao linijske spektre sa strukturom atoma. On je dokazao da raspored elektrona u atomu nije slučajna, kako je to predviđao Raderfordov model atoma, već da se oni mogu nalaziti oko jezgra samo u tačno određenim putanjima, odnosno na određenim energetske nivoima. Takvo stanje atoma se naziva stacionarno stanje i u tom stanju atom ne apsorbira niti emituje energiju. Energetski nivoi ili ljuske u kojima se elektroni u atomu mogu nalaziti su označeni brojevima od 1 do 7 ili slovima K, L, M, N, O, P, Q. Dovođenjem tačno određenog kvanta energije atom prelazi u stanje više energije (pobuđeno stanje). Elektron prelazi iz stanja najmanje energije (ono gdje je elektron najbliže jezgru) u stanje više energije. Apsorbovana energija je jednaka razlici energije elektrona na višem i nižem energetskom nivou. Povratkom u stacionarno stanje atom emituje kvant energije, jer se vraća sa višeg energetskog nivoa na niži. Dato zračenje mi primjećujemo kao linije na

spektru (linijski spektar atoma). *Borov model atoma* je definisan putem tri postulata:

1. Elektron se kreće oko jezgra po kružnim putanjama usljed privlačenja suprotnih naelektrisanja
2. Od svih mogućih putanja u prirodi se ostvaruju samo one kod kojih je ugaona količina kretanja jednaka cjelobrojnom proizvodu konstante h kroz 2π .

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Elektron koji se kreće po dozvoljenoj putanji ne emituje zračenje

3. Ako elektron prelazi sa putanje energije E_2 na na drugu putanju niže energije E_1 onda emituje kvant zračenja frekvencije

$$\nu_{1,2} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

gdje je: m – masa elektrona, v – brzina elektrona, r – radijus kružne putanje elektrona, n – mali cijeli broj (1, 2, 3...) i h – Plankova konstanta ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J s).

Prvi Borov postulat proizilazi iz Raderfordovog modela atoma i zbog toga se Borov model atoma ponekad naziva i Bor–Raderfordov. Drugi Borov postulat govori o stabilnosti atoma u osnovnom (stacionarnom stanju), a treći postulat objašnjava linijske spektre atoma.

Kvantno-mehanički model atoma

Borov model atoma predstavlja jedan od najvećih trijumfa ljudske misli, ali to nikako nije bio kraj proučavanja strukture materije. Dualna priroda fotona je ubrzo prihvaćena, i primjenjena i na elektron, za koji je takođe utvrđeno da se može posmatrati i kao čestica i talas. Naučnik Luj de Broj (Louis de Broglie, 1892–1987) je na osnovu svojih proučavanja dao i formulu kojom bilo kojoj čestici pridružuje talasnu dužinu:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

gdje je: λ – talasna dužina, h – Plankova konstanta, m – masa čestice i v – brzina čestice. Elektron koji je do sada bio prezentovan kao "čvrsta" čestica sada je prepoznat kao talas, a elektromagnetnom talasu se ne može tako jednostavno odrediti položaj. Tim problemom se posebno bavio naučnik Hajzenberg (Werner Karl Heisenberg, 1901–1976) koji je dao *Hajzenbergov princip neodređenosti*: nemoguće je istovremeno odrediti tačan položaj i brzinu neke čestice. Ukoliko elektronu u atomu pokušamo odrediti položaj (recimo da ga možemo "uslikati" odnosno "osvijetliti" fotonima odnosno svjetlošću, mi mu istovremeno mijenjamo brzinu. Sa druge strane ukoliko mu pokušamo odrediti brzinu, mi smo istovremeno elektronu promijenili položaj. Spomenuti princip je bio samo jedan od pokazatelja da prethodni modeli atoma nisu odgovaraju novoj realnosti materije koja se ponaša kao talas.

Osnovne postavke kvantne mehanike i novog, *kvantno-mehaničkog modela atoma* je dao austrijski fizičar Šredinger (Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, 1887–1961). On je zaključio da elektronske staze u atomu više ne možemo prikazati slikom, već ih moramo prezentovati matematičkim funkcijama koje kretanje elektrona opisuju. Matematička konstrukcija koja opisuje kretanje elektrona u atomu se naziva *Šredingerova jednačina*:

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - Ep)\Psi = 0$$

gdje je m – masa čestice, Ep – potencijalna energija čestice (potencijal), E – ukupna energija čestice i Ψ – talasna funkcija. Talasna funkcija se obilježava grčkim slovom psi, te kao svaka funkcija može imati pozitivne i negativne vrijednosti. Dobija se kao rješenje određenih kvantnih brojeva.

Talasna funkcija opisuje kretanje elektrona u atomu, ali ne određuje mjesto elektrona. Ona naprosto govori o vjerovatnoći nalaženja elektrona u određenom prostoru oko atomskog jezgra. U nastavku ove knjige umjesto termina talasna funkcija koristićemo termin *orbitala*. Orbitale će biti definisane kvantnim brojevima, što će omogućiti da jednostavno opisujemo raspored elektrona u atomu (*elektronske konfiguracije*), te da na osnovu toga izvodimo zaključke o hemizmu elemenata.

Raspored elektrona u atomu je definisan vrijednostima *četiri kvantna broja* koja određuju energiju, prostornu raspodjelu i druga svojstva orbitala. Glavni kvantni broj (n) određuje cjelokupnu količinu energije energetskog nivoa kojem elektron pripada. Elektroni sa $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ se označavaju i kao K, L, M, N, ... elektroni. Orbitalni kvantni broj l definiše oblik i distribuciju elektronskog naboja kao i njegov orbitalni ugaoni momenat. Broj mogućih vrijednosti za l , za posmatrani elektron, je direktno zavisen od glavnog kvantnog broja n . Vrijednost orbitalnog kvantnog broja ide od 0 do $n-1$ a elektroni sa $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ se označavaju kao s, p, d, i f elektroni, o čemu će dodatno biti riječi i u narednom poglavlju. Iako glavni kvantni broj predstavlja primarni determinant energije elektrona, ona na određeni način zavisi i od l (za atome ili jone koji sadrže više od jednog elektrona). Utvrđeno je da povećanje nivoa energije elektrona u atomu prati povećanje vrijednosti $n+l$. Ako dva elektrona imaju istu vrijednost $n+l$, onda je onaj sa manjim n jače vezan. Treći kvantni broj (m) se naziva magnetni kvantni broj jer postoji

jedino u prisustvu spoljnog primjenjenog magnetnog polja dovoljno snažnog da definiše prostornu orijentaciju magnetnog polja koje nastaje kretanjem elektrona po određenoj putanji. Magnetni kvantni broj može imati do $2l+1$ vrijednosti ($0, \pm 1, \dots, \pm l$). Četvrti kvantni broj (m_s) se naziva i kvantni broj spina. U kvantnoj mehanici je ovaj kvantni broj blizak svojstvu simetrije talasne funkcije i može imati jednu od dvije vrijednosti koje se obilježavaju $+\frac{1}{2}$ ili $-\frac{1}{2}$. Svi elektroni u atomu mogu biti opisani pomoću ova 4 kvantna broja.

Elektronske konfiguracije elemenata su se pokazale bitnim za sistematizaciju elemenata u Periodnom sistemu, koji je svoje puno značenje dobio upravo nakon uključivanja elektronskih konfiguracija.

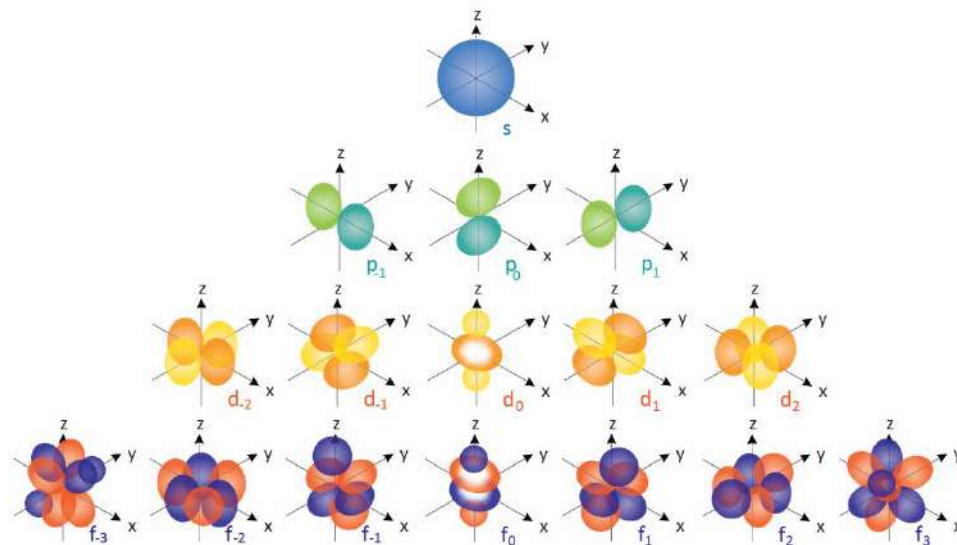
Elektronske konfiguracije elemenata

Informacije o energetsom sadržaju svake pojedinačne orbitale dobijene su analizom eksperimentalno dobijenih atomskih spektara koji su uputili na energetske sadržaj svakog pojedinačnog elektrona. Elektroni koji se nalaze u elektronskom omotaču atoma raspoređeni su po slojevima koji su obilježeni velikim slovima: K, L, M, ..., ili kvantnim brojevima: $n=1, 2, 3, \dots$. Eksperimentima je utvrđeno da elektroni koji se nalaze u jednom te istom sloju nemaju istu, već samo sličnu energiju. Elektroni su u okviru jednog sloja raspoređeni u energetskim podnivoima koji se obilježavaju malim slovima latinske abecede: s, p, d i f. Navedeni podnivoi se međusobno razlikuju po energiji. Izuzetak je samo K energetski nivo u kojem mogu biti smještena samo dva s-elektrona iste energije. Elektronska konfiguracija popunjenog K-sloja je: $1s^2$. Pri tome "1" označava vrijednost glavnog kvantnog broja (energetski nivo), a "s" je oznaka energetskog podnivoa, tj. tipa orbitale.

Svaka orbitala može sadržavati maksimalno dva elektrona (elektronski par). Ukoliko se u orbitali nalazi samo jedan elektron onda se za njega kaže da je usamljen odnosno nesparen. Ukoliko su elektroni spareni njihovi spinovi moraju biti suprotni što se obilježava simbolom: $\uparrow\downarrow$. Orbitale se često označavaju kvadratićima u koje se ucrtavaju simboli elektrona uspravnim strelicama usmjerenim nagore ($\uparrow$) ili nadole ($\downarrow$), kako bi se označio njihov spin. Gore spomenuti K-sloj popunjen elektronima, sa konfiguracijom $1s^2$ grafički možemo predstaviti kao: $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

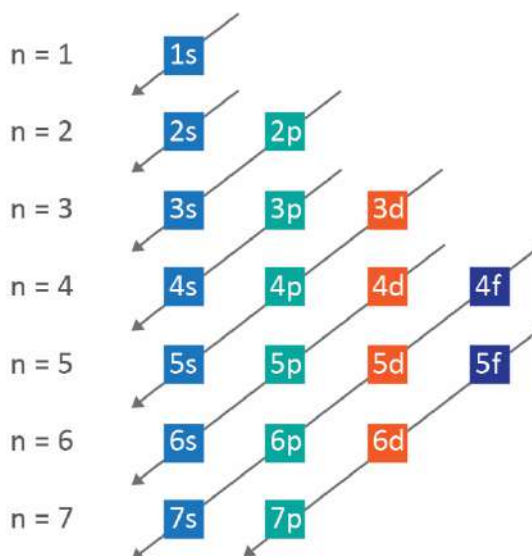
Jedan energetski nivo može sadržavati različit broj elektrona, ali najviše $2n^2$. Tako K nivo ($n=1$) može sadržavati 2 elektrona, L nivo ($n=2$) 8 elektrona, M nivo ($n=3$) 18 elektrona, a N nivo ($n=4$) može sadržavati 32 elektrona.

Svaki s-podnivo sadrži jednu s-orbitalu; svaki p-podnivo sadrži tri p-orbitale; svaki d-podnivo sadrži pet orbitala, a svaki f-podnivo sadrži sedam f-orbitala. Prostorni oblici orbitala su različiti i imaju značajan uticaj na hemijska svojstva atoma elemenata i njihovih jedinjenja. Kod s-orbitala je naelektrisanje raspoređeno simetrično oko jezgra i ove orbitale su sferne. Svaki s-podnivo obrazuju najviše 3 p-orbitale iste energije i oblika, ali koje ne zauzimaju isti prostor, već su usmjerene u pravcu x, y i z ose Kartezijevog koordinatnog sistema. Navedene p-orbitale zato i nose oznake p_x , p_y i p_z . Prostorne forme d- i f-orbitala su dosta složenije (Slika 9).



Slika 9. Geometrijski oblici s, p, d i f orbitala

Pravila popunjavanja orbitala elektronima uključuju: princip minimuma energije, Hundovo pravilo maksimalnog multipliciteta i Paulijev princip isključenja. *Princip minimuma energije* kaže da su najstabilniji oni elektroni sa najmanjom energijom, odnosno oni koji su najbliži jezgru. Shodno tome, prvo će se popunjavati orbitale bliže jezgru. *Hundovo pravilo* govori o popunjavanju orbitala jednakih energija. Takve orbitale će se popunjavati na način da broj elektrona sa paralelnim spinovima bude maksimalan. Kao rezultat, postiže se stabilno stanje sa najnižim sadržajem energije. *Paulijev princip isključenja* govori da dva elektrona u atomu ne mogu imati sva četiri kvantna broja ista, već se moraju razlikovati bar u jednom od njih. To znači da se u jednoj orbitali mogu nalaziti najviše dva elektrona suprotnih spinova.

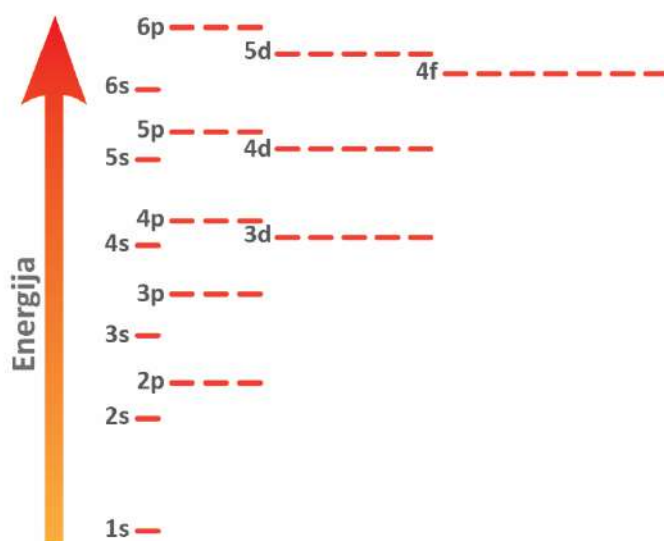


Slika 10. Grafički prikaz pravila dijagonala

Zapisivanje elektronskih konfiguracija posebno olakšava *pravilo dijagonala* koje se može predstaviti grafički, i koje sugerije redoslijed popunjavanja atomskih orbitala (Slika 10).

Pretpostavljena elektronska konfiguracija zapisana na osnovu pravila dijagonala i pravila popunjavanja orbitala elektronima ponekad ne odgovara stvarnoj elektronskoj konfiguraciji. To je naročito slučaj kod višeelektronskih atoma gdje različiti podnivoi često imaju vrlo blizak sadržaj energije.

Položaj orbitala i elektrona u atomu nije fiksiran. To smo naučili iz kvantno-mehaničkog modela atoma. Ipak, za razumijevanje cijelog sistema pomaže grafičko predstavljanje u kojem možemo lakše uočiti i primjeniti ranije navedene zakonitosti (Slika 11).



Slika 11. Grafički prikaz relativnog položaja orbitala u atomu

Iz prikazanih položaja vidimo da je 1s orbitala energetski najpovoljnija, najbliža jezgri i ona će se prva popuniti elektronima. Sa jednim elektronom i konfiguracijom $1s^1$ prvi element će biti vodonik. Drugi elektron će se smjestiti u istu orbitalu (ali sa suprotnim spinom), te ćemo sa konfiguracijom $1s^2$ imati helijum. Helijum je i prvi plemeniti gas koji ima potpuno popunjen prvi energetski nivo. Idući elektron nema mjesta u 1s orbitali i mora ići u 2s orbitalu. Takvu situaciju imamo kod litijuma sa elektronskom konfiguracijom $1s^2 2s^1$. Primjetimo kako je ovaj posljednji elektron sada dosta udaljeniji od jezgra atoma što povećava veličinu (radijus) atoma (Slika 13). Naredni elektron (kako smo ranije utvrdili) ide u 2s orbitalu, stvara elektronski par i sa konfiguracijom $1s^2 2s^2$ imamo element berilijum. Kako dalje povećavamo broj elektrona dolazimo do situacije da idući elektron mora ići u p orbitalu. Kako smo prethodno naveli postoje tri p orbitale koje sve redom imaju istu energiju (što je vidljivo i sa Slike 11). Kod bora, koji u osnovnom stanju ima pet elektrona elektronska konfiguracija će biti $1s^2 2s^2 sp^1$, a kod ugljenika $1s^2 2s^2 sp^2$. Po Hundovom pravilu kod ugljenika će se u p_x i p_y orbitalama nalaziti nespareni elektroni paralelnih spinova. Ukoliko prateći povećanje rednih

brojeva nastavimo pisati elektronske konfiguracije elemenata druge periode (Slika 11), doći ćemo do neona. Neon ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6$. Ovo je posebno stabilna elektronska konfiguracija jer ovaj plemeniti gas ima potpuno popunjenu s- i p-orbitalu sa ukupno osam elektrona, te se kaže da posjeduje *oktet*. Elektronske konfiguracije možemo pisati i skraćeno na način da u uglastoj zagradi upišemo simbol plemenitog gasa sa popunjenim elektronskim nivoom (Tabela 4).

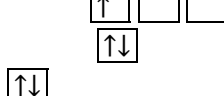
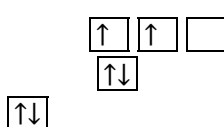
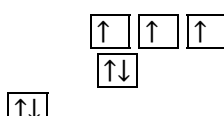
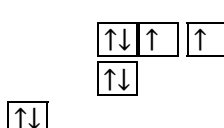
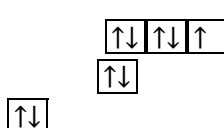
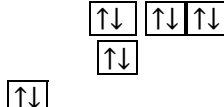
Periodni sistem i periodičnost svojstava elemenata

Krajem 1800-ih, naučnici su primjetili da su neki elementi imaju slična svojstva i da se ponašaju na sličan način. Ruski hemičar Dmitrij Ivanovič Mendeljejev (Дмитрий Ива́нович Менделѣев, 1834–1907) je 1869. godine rasporedio 60 tada poznatih elemenata u grupe sa sličnim svojstvima i smjestio ih u red prateći povećanje atomskih masa. Po Mendeljejevu relativna atomska masa određuje svojstva elemenata. Elementi poredani po porastu relativnih atomskih masa pokazuju periodičnost hemijskih svojstava, te poslije izvjesnog broja dolaze ponovo elementi sličnih hemijskih svojstava. Mendeljejev je takođe zaključio da elementi koji nedostaju još nisu otkriveni, te da relativne atomske mase elemenata moraju odgovarati položaju elementa u tablici.

Periodni zakon po Mendeljejevu glasi: Svojstva elemenata su periodična funkcija njihovih relativnih atomskih masa. Ovako formulisan periodni zakon je ubrzo pokazao svoje nedostatke. Prije svega zbog činjenice da relativne atomske mase jednog te istog elementa mogu bile različite, a zavisno od toga koji izotop elementa posmatramo. Tako se dešavalo da elementi u Periodnom sistemu dobiju pogrešna mjesta. Ovu nepreciznost je skoro pedeset godina (1913. godine) nakon Mendeljejeva pomogao riješiti britanski fizičar Henri Mozli (Henry Gwyn Jeffreys Moseley, 1887–1915) mjereći talasne dužine rendgenskih zraka upotrebom antikatoda različitih elemenata. On je primijetio da se talasne dužine rendgenskih zraka pravilno mijenjaju u redu elemenata sa rastućim atomskim masama.

Mozli je svakom elementu dodijelio broj koji je nazvao rednim (atomskim) brojem (Z), te je tako Periodni sistem preuredio novim zakonom. *Periodni zakon po Mozliju* glasi: Svojstva elemenata su periodična funkcija njihovih atomskih brojeva. Danas je poznato da svojstva elemenata imaju najviše veze sa brojem i rasporedom elektrona u elektronskom omotaču (elektronska konfiguracija), ali kako je broj elektrona jednak broju protona i atomskom broju elementa Mozlijevi zaključci su još uvek validni. *Periodni zakon* glasi: Svojstva elemenata su periodična funkcija njihove elektronske konfiguracije. Prateći periodni zakon mi definišemo i *Periodni sistem elemenata* kao raspored, do sada poznatih, 118. elemenata.

Tabela 4. Elektronske konfiguracije elemenata prve i druge periode

Redni broj	Element	Elektronska konfiguracija
1	H	$1s^1$ 
2	He	$1s^2$ 
3	Li	$[\text{He}] 2s^1$ 
4	Be	$[\text{He}] 2s^2$ 
5	B	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$ 
6	C	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$ 
7	N	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$ 
8	O	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$ 
9	F	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$ 
10	Ne	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$ 

Četiri nova hemijska elementa sintetisana u razdoblju između 2002. i 2010. službeno su uvrštena u Periodni sistem elemenata 2016. godine. Otkriće elemenata: 113, 115, 117 i 118, priznato je od Međunarodne unije za čistu i primijenjenu hemiju (IUPAC) 2015. godine, a naučnici koji su ih otkrili dali su prijedloge imena elemenata. Ime Nihonijum (Nh) predložili su japanski naučnici za element atomskog broja 113, a dolazi od japanske riječi Nihon koja znači Japan. Tim ruskih i američkih naučnika je elementu 115 dao naziv Moskovijum (Mc), prema nazivu glavnog grada Rusije, a element 115 Tenesin (Ts) prema Tenesiju u SAD. Element atomskog broja 118 zove se Oganesson (Og), prema Juriju Oganessianu (Юрий Цолакович Оганесян, 1933), ruskom nuklearnom fizičaru koji je radio na otkriću elementa.

Svi vertikalni nizovi elemenata u Periodnom sistemu se nazivaju *grupe* i sadrže elemente koji imaju slična svojstva. Broj grupe zapisan je na vrhu svakog vertikalnog niza u Periodnom sistemu. Grupe imaju brojeve od 1 do 18 gledano slijeva nadesno. Stariji sistem oznaka je još uvijek prisutan i on dijeli elemente na: A-glavne grupe i B-sporedne grupe. Oba sistema oznaka su i dalje u upotrebi i kao takvi su prikazani na Periodnom sistemu. Vodoravni nizovi elemenata u Periodnom sistemu su *periode*.

Periode se broje od vrha Periodnog sistema počevši od 1 do 7. Prva perioda sadrži dva elementa: vodonik (H) i helijum (He). Druga perioda sadrži osam elemenata: litijum (Li), berilijum (Be), bor (B), ugljenik (C), azot (N), kiseonik (O), fluor (F) i neon (Ne). Treća perioda sadrži osam elemenata: natrijum (Na), magnezijum (Mg), aluminijum (Al), silicijum (Si), fosfor (P), sumpor (S), hlor (Cl) i argon (Ar). Četvrta perioda koja počinje kalijumom (K) i peta perioda koji počinje rubidijumom (Rb) imaju po 18 elemenata. Šesta perioda, koje počinje sa cezijumom (Cs), kao i sedma perioda sadrže po 32 elementa, što ukupno čini 118. elemenata u Periodnom sistemu. Elementi koji se nazivaju lantanoidi (atomske brojevi od 57 do 71) i aktinoidi (atomske brojevi od 89 do 103) su dio 6 i 7 periode, ali se često izdvajaju na dno Periodnog sistema kako bi se olakšao pregled.

Alkalni metali 1 Grupa 1A		Zemno- alkalni metali 2 Grupa 2A												13 Grupa 3A	14 Grupa 4A	15 Grupa 5A	16 Grupa 6A	17 Grupa 7A	18 Grupa 8A	Halogeni elementi	Plemeniti gasovi
1	H																			2 He	
2	Li	Be	Prelazni elementi												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	Na	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 9B	10 10B	11 11B	12 12B		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
Lantanoidi			6	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
Aktinoidi			7	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Metali

Metaloidi

Nemetalni

Slika 12. Periodni sistem elemenata sa oznakama grupa i perioda te podjelom elemenata na metale, metaloide i nemetale

Struktura i oblik Periodnog sistema elemenata su u tijesnoj vezi sa elektronskom konfiguracijom atoma. Broj periode odgovara glavnom kvantnom broju n , odnosno elektronskom nivou. Broj grupe po pravilu odgovara ukupnom broju valentnih elektrona datog elementa. *Valentni elektroni* su elektroni van popunjenih i zatvorenih nivoa. Upravo valentni elektroni su oni koji učestvuju u formiranju hemijskih veza što ponovo upućuje na povezanosti položaja elementa u Periodnom sistemu elemenata, elektronske konfiguracije kao i hemijske reaktivnosti. *Unutrašnji elektroni* se nalaze u popunjenim elektronskim nivoima i ne učestvuju u hemijskim reakcijama.

Dio grupa u Periodnom sistemu ima posebna imena (Slika 12). Elementi prve grupe (1A): litijum (Li), natrijum (Na), kalijum (K), rubidijum (Rb), cezijum (Cs) i francijum (Fr) su poznati kao alkalni metali. Elementi iz ove grupe su mekani, sjajni metali koji su dobri provodnici toplote i električne energije, te imaju relativno niske temperature topljenja i ključanja. Alkalni metali burno reaguju sa vodom. Iako je vodonik (H) vizuelno na vrhu prve grupe (1A), on nije alkalni metal, i ima veoma različita svojstva od ostalih elemenata u ovoj grupi. Zemnoalkalni metali se nalaze u drugoj grupi (2A). Sadrže elemente: berilijum (Be), magnezijum (Mg), kalcijum (Ca), stroncijum (Sr), barijum (Ba) i radijum (Ra). Zemnoalkalni metali su, kao i alkalni metali, sjajni ali manje reaktivni i imaju veće temperature topljenja i ključanja u poređenju sa alkalnim metalima.

Halogeni elementi se nalaze na desnoj strani Periodnog sistema elemenata u sedamnaestoj grupi (7A) i uključuju elemente: fluor (F), hlor (Cl), brom (Br), jod (I), astat (At) i tenesin (Ts) (Slika 12). Halogeni elementi, posebno fluor i hlor, su jako reaktivni i grade jedinjenja sa većinom drugih elemenata.

Plemeniti gasovi se nalaze u osamnaestoj grupi (8A). Uključuju: helijum (He), neon (Ne), argon (Ar), kripton (Kr), ksenon (Xe), radon (Rn) i oganeson (Og). Dosta su nereaktivni i rijetko se mogu naći u kombinaciji sa drugim elementima.

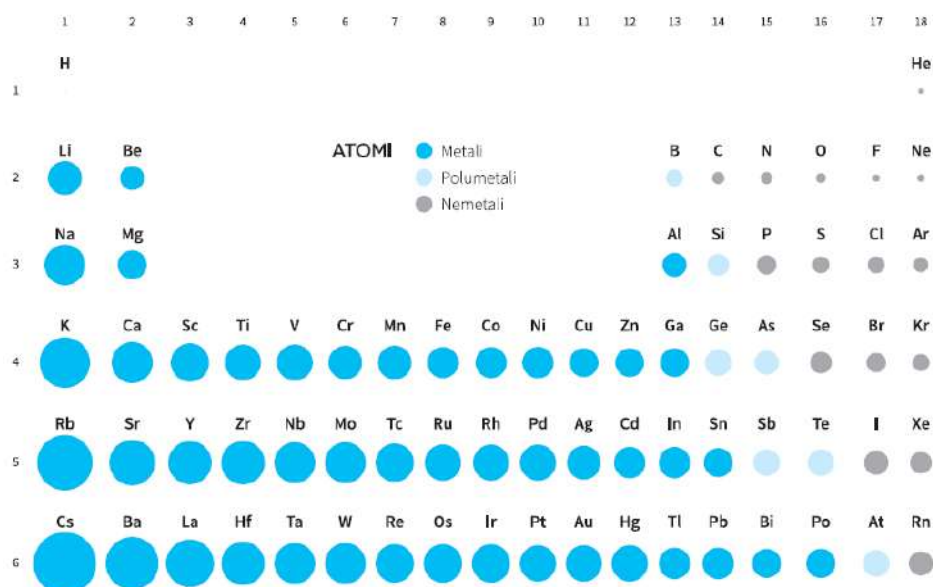
U Periodnom sistemu se nalaze metali, nemetali i metaloidi. Cik-cak linija koja razdvaja elemente na metale i nemetale ujedno označava i područje u kojem se nalaze metaloidi. Sa izuzetkom vodonika, metali su lijevo od linije, a nemetali desno. Većina metala su sjajne čvrste supstance, poput željeza (Fe), zlata (Au) i srebra (Ag). Metali su uglavnom dobri provodnici toplote i električne energije. Obično se tope i ključaju na višim temperaturama od nemetala. Sa izuzetkom žive svi metali su na sobnoj temperaturi čvrste supstance. Nemetali uglavnom nisu posebno sjajni, i najčešće su loši provodnici toplote i elektriciteta. Većina ih ima niske temperature topljenja i ključanja.

U metaloide se ubrajaju: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po, At i Ts. Metaloidi se definišu kao elementi koji pokazuju neka svojstva metala i neka svojstva nemetala. Tako su oni bolji provodnici toplote i električne energije od nemetala, ali ipak ne tako dobri kao metali. Metaloidi su *poluprovodnici*. Oni se mogu izmjeniti tako da služe kao provodnici ili kao izolatori. Poređenje nekih karakteristika srebra, metala, sa karakteristikama antimona, metaloida i sumpora, nemetala, otkriva bitne razlike (Tabela 5).

Tabela 5. Neke karakteristike nemetala, metaloida i metala

	Sumpor (S)	Antimon (Sb)	Srebro (Ag)
Tip elementa	Nemetal	Metaloid	Metal
Vizuelni izgled	Zagasit, žut	Siv, sjajan	Srebrno sjajan
Provodnik	Loš provodnik	Loš provodnik	Dobar provodnik
Gustina (g cm⁻³)	2,1	6,7	10,5
Temperatura topljenja (°C)	113	630	962

Jedno od najznačajnijih svojstava elemenata, a koje je direktno povezano sa generalnim trendovima u Periodnom sistemu elemenata, i koje se dosta pravilno mijenja sa atomskim brojem, jeste veličina atoma i jona (Slika 13). *Veličina atoma i jona* se izražava pomoću atomskih, odnosno jonskih radijusa. *Atomski radijus* predstavlja udaljenost između atomskog jezgra i najudaljenijeg elektrona. Određuje se posredno, iz dužine kovalentne veze, i odgovara polovini dužine kovalentne veze. Pozitivni joni su manji od atoma od kojeg su nastali a negativni joni veći. U okviru periode sa lijeva na desno atomski radijusi se smanjuju. Razlog tome je povećanje rednog broja, odnosno broja protona u jezgru koji privlače elektrone i posljedično smanjuju atomski radijus. U okviru grupe atomski radijusi rastu odozgo na dole. Razlog tome moramo potražiti u elektronskim konfiguracijama. Ukoliko posmatramo elemente prve grupe primjetićemo da svaki posmatrani element ima konfiguraciju ns^1 koja upućuje na to da je posljednji, valentni, elektron u novom energetsom nivou, odnosno udaljeniji od atomskog jezgra. To ujedno znači (što je primjenjivo i na druge grupe) da atomski radijusi prema dole rastu.



Slika 13. Periodni sistem elemenata sa grafičkim prikazom radijusa atoma

Veličina atoma je direktno povezana i sa drugim važnim parametrima u Periodnom sistemu. Ukoliko jednom atomu želimo oduzeti posljednji valentni elektron, onda govorimo o energiji jonizacije. *Energija jonizacije* je količina energije koju je neophodno utrošiti da bi nekom atomu u gasovitom stanju iz spoljašnjeg elektronskog nivoa udaljili elektron. Kada se od atoma oduzme jedan ili više elektrona nastaje pozitivno naelektrisan atom, odnosno jon (*katjon*). Vrijednost energije jonizacije zavisi od veličine atoma odnosno od njegove elektronske konfiguracije.

Veliki atomi imaju manje energije jonizacije. U okviru grupe, odozgo prema dolje, energije jonizacije opadaju, dok u okviru periode, sa lijeva na desno, rastu. Prilikom oduzimanja jednog elektrona od neutralnog atoma, govorimo o prvoj energiji jonizacije. Energija potrebna za oduzimanje još jednog ili dva elektrona od tako pozitivno naelektrisanog jona, jeste druga, odnosno treća energija jonizacije. Za očekivati je da svako naredno oduzimanje elektrona bude energetski nepovoljnije, pa je tako, uz različite varijacije vrijednosti, druga energija jonizacije uvijek oko dva puta veća od prve, a treća dva puta veća od druge.

Ukoliko posmatramo energije prve, druge i treće jonizacije za kalcijum (elektronska konfiguracija: $[\text{Ar}] 2s^2$) možemo vidjeti je vrijednost prve energije jonizacije $589,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, druge $1145,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ a treće $4912,37 \text{ kJ mol}^{-1}$. Oduzimanjem jednog elektrona kalcijum postaje jednovalentni katjon sa elektronskom konfiguracijom $[\text{Ar}] 2s^1$. Ovo nije stabilna elektronska konfiguracija za kalcijum, i on teži da otpusti još jedan elektron kako bi imao elektronsku konfiguraciju argona, i oktet. Kada otpusti i drugi elektron on nema tendenciju da dalje otpušta elektrone, jer već ima stabilnu elektronsku konfiguraciju, što je i vidljivo iz vrijednosti za treću energiju jonizacije.

Elementi na lijevoj strani Periodnog sistema su veliki i imaju male energije jonizacije koje govore o njihovoj tendenciji da otpuste jedan ili više elektrona. Sa druge strane neki elementi imaju tendenciju da primaju elektrone, pa se tada govori o afinitetu prema elektronu. *Afinitet prema elektronu* je mjera težnje atoma ili jona nekog elementa u gasovitom stanju da veže elektron. Kada atom primi jedan ili više elektrona nastaje negativno naelektrisan atom odnosno jon (*anjon*). Vrijednost elektronskog afiniteta je ovisna o veličini atoma odnosno o njegovoj elektronskoj konfiguraciji. Tako veliki atomi imaju male elektronske afinitete dok manji atomi, na desnoj strani Periodnog sistema, imaju velike elektronske afinitete. U slučaju primanja jednog elektrona govorimo o prvom elektronskom afinitetu, a ako se primaju dva elektrona, o drugom elektronskom afinitetu. Ukoliko posmatramo vrijednost elektronskog afiniteta za fluor (elektronska konfiguracija: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$) možemo vidjeti da ona iznosi -349 kJ mol^{-1} . Minus ispred brojne vrijednosti nam govori da je ovo energija koja se oslobađa.

Hemijski simboli

Prethodno je spomenuto da je sva materija sastavljena od elemenata, kojih ima 118. Od tog broja se 88 elemenata javlja prirodno i čine sve supstance u našem svijetu. Mnogi su vam elementi od ranije poznati. Vjerovatno koristite aluminijum u obliku folije ili ponekad pijete sokove iz aluminijumskih limenki.

Možda imate i ogrlicu ili prsten od srebra, zlata ili platine. Ako vozite bicikl, možda ste primijetili da je ram bicikla napravljen od željeza, aluminijuma ili ugljenika. Tokom vijekova elementi su dobijali imena po planetama, bojama, likovima iz mitologije, ali i po mineralima, državama i poznatim ljudima (Tabela 6). Kompletan popis svih elemenata i njihovih simbola nalazi se u Periodnom sistemu elemenata (Slika 12).

Tabela 6. Porijeklo imena nekih hemijskih elemenata

Element	Simbol	Porijeklo imena
Helijum	He	Dobio je ime po grčkoj riječi za Sunce. (<i>grč. ἥλιος</i> – Sunce).
Ugljenik	C	Dobio je ime po latinskoj riječi za ugalj. (<i>lat. carbo</i> – ugalj).
Titanijum	Ti	Dobio je ime po mitološkim bogovima „titanima“, sinovima Zemlje i neba.
Željezo	Fe	Dobio je ime po latinskoj riječi za željezo koje je poznato od davnina. (<i>lat. ferrum</i> – željezo).
Iridijum	Ir	Imenovan je po grčkoj boginji Iris, čiji je znak bila duga, a što je povezano sa raznolikošću boja njegovih jedinjenja.
Tehnecijum	Tc	Dobio je ime zbog činjenice da se dobija gotovo isključivo vještački. (<i>grč. τεχνητός</i> – vještački).
Bakar	Cu	Ime bakar dolazi iz tuskog jezika (<i>tur. bakir</i> – bakar), dok sam simbol, Cu, povezujemo sa prvim rimskim rudnikom bakra koji je bio lociran na Kipru (<i>aes cyprium</i>).

Hemijski simboli su jednoslovne ili dvoslovne skraćenice za nazive elemenata. Kod pisanja simbola elemenata važi pravilo da je prvo slovo simbola elementa napisano velikim slovom. Ukoliko simbol ima drugo slovo, ono je uvijek malo. Ako dva slova napišemo velikim slovom, onda predstavljamo simbole dva različita elementa. Tako recimo element natrijum ima simbol Na. Međutim, dva velika slova CO govore o dva elementa, ugljeniku (C) i kiseoniku (O).

Iako veliki broj simbola koristi slova koja dolaze iz trenutnih imena, neki su izvedeni iz njihovih drevnih imena. Tako recimo, Na, simbol natrijuma dolazi od latinske riječi *natrium*. Simbol za srebro, Ag, je izveden iz latinskog naziva *argentum*. U Tabeli 7. su navedena imena i simboli nekih uobičajenih elemenata.

Tabela 7. Imena i simboli nekih uobičajenih elemenata

Ime	Simbol	Ime	Simbol	Ime	Simbol
Aluminijum	Al	Ugljenik	C	Živa	Hg
Argon	Ar	Bakar	Cu	Azot	N
Barijum	Ba	Hlor	Cl	Kiseonik	O
Bor	B	Zlato	Au	Platina	Pt
Brom	Br	Helijum	He	Silicijum	Si
Kalcijum	Ca	Jod	I	Srebro	Ag
Kadmijum	Cd	Željezo	Fe	Uranijum	U

Hemijske formule

Hemičari se služe *hemijskim formulama* kako bi izrazili sastav molekulskih i jonskih jedinjenja putem hemijskih simbola. Hemijske formule imaju kvalitativno (daje odgovor na pitanje: šta je to?) i kvantitativno (daje odgovor na pitanje: koliko toga ima?) značenje.

Važno je definisati molekulsku i emprijsku formulu. *Molekulska formula* pokazuje tačan broj atoma svakog elementa u najmanjoj jedinici supstance dok *empirijska formula* pokazuje koji elementi su prisutni u jedinici supstance u najmanjem cjelobrojnom odnosu atoma, bez davanja informacija o stvarnom broju atoma u molekuli. Tako je H_2 molekulska formula vodonika dok je H empirijska formula. Broj 2 označava da se molekula vodonika sastoji od dva atoma vodonika. Formula $2H_2$ označava dvije molekule vodonika, od kojih svaka molekula sadrži po dva atoma vodonika. H_2O je molekulska formula vode.

Molekule i joni

Od svih hemijskih elemenata u Periodnom sistemu se jedino plemeniti gasovi (He, Ne, Ar, Kr, Xe i Rn) u prirodi nalaze u obliku atoma. Ostatak cjelokupne materije se sastoji od molekula ili jona. *Molekula* je agregat najmanje dva atoma koje na okupu drže hemijske veze. Molekulu mogu činiti atomi jednog, ili atomi više elemenata. Tako molekula nije uvijek isto što i jedinjenje koje je po definiciji sastavljeno od dva ili više elemenata. Primjer je molekula vodonika (H_2) koja je sastavljena od dva atoma vodonika, odnosno predstavlja čisti element. Voda (H_2O) sa druge strane je sastavljena od dva atoma vodonika i jednog atoma kiseonika, odnosno predstavlja molekulu, ali i jedinjenje dva elementa.

Jon je naelektrisani atom ili grupa atoma (molekulski jon) koji nastaje od neutralnog atoma ili molekule kada dobiju ili izgube elektron. U hemijskim promjenama (*hemijskim reakcijama*) se broj protona u jezgru ne mijenja, ali može doći do primanja ili otpuštanja elektrona. Gubitak jednog ili više elektrona od strane neutralnog atoma nam daje *katjon*, dok primanje jednog ili više elektrona od strane neutralnog atoma daje *anjon*.

Hemijska nomenklatura neorganskih jedinjenja

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) je međunarodna nevladina organizacija koja je osnovana 1919. godine radi podrške razvoju hemije. IUPAC je priznat kao autoritet u razvijanju standarda za imenovanje hemijskih elemenata i njihovih jedinjenja. Prema definisanim pravilima, svako jedinjenje treba imati ime iz koga nedvosmisleno može biti određena formula. Pored toga, svako ime treba da označava samo jednu supstancu. *Ime supstance* treba sadržavati informacije o sastavu i strukturi jedinjenja prateći sljedeći set pravila:

1. Jednoatomni anjoni imaju sufiks „id“:

H^- = hidrid

2. Jedinjenja koja sadrže katjon i anjon imenuju se tako da se prvo navodi ime katjona a zatim ime anjona:

NaCl = natrijum-hlorid

3. Naelektrisanja katjona elemenata koji se javljaju u više oksidacionih stanja se stavljaju u zagrade:

bakar(I) = kupro i bakar(II) = kupri

4. Nazivi višeatomskih anjona koji sadrže više atoma kiseonika dolaze sa sufiksom „it“ za niži i „at“ za viši sadržaj kiseonika:

NO_2^- = nitrit i NO_3^- = nitrat.

Za kiseonike se još koriste i prefiksi „hipo“ i „per“:

ClO^- = hipohlorit i ClO_4^- = perhlorat.

5. Previks „bi“ se upotrebljava za označavanje prisustva jednog vodoničnog jona u strukturi:

NaHCO_3 = natrijum-bikarbonat

ili sada:

NaHCO_3 = natrijum-vodonik-karbonat

Broj atoma svakog elementa u molekulu označava se grčkim prefiksom. Tako mono – označava 1 atom, di – dva, tri – tri, tetra – četiri, penta – pet, hekso – šest, hepta – sedam, okta – osam, nona – devet i deka – deset atoma. U slučaju kada nema prefiksa ispred imena elementa podrazumijeva se da je u

molekulu prisutan samo jedan atom tog elementa. U slučaju binarnih jedinjenja koja sadrže dva nemetala, na kraju imena drugog po redu elementa stavlja se nastavak "id". Tako imamo: SO_2 = sumpor-dioksid, CO = ugljen-monoksid, BCl_3 = bor-trihlorid i N_2O_4 = diazot-tetroksid. Nomenklatura binarnih jedinjenja koja sadrže metal i nemetal zavisi od toga da li metal ima promjenjivo ili konstantno naelektrisanje. Konstantno naelektrisanje posjeduju sljedeći katjoni: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} . Drugi metali imaju promjenjivo naelektrisanje. Ime metala se zapisuje kao prvo, a potom slijedi ime nemetala sa nastavkom "id". Tako imamo: Na_2S = natrijum-sulfid, KCl = kalijum-hlorid, LiBr = litijum-bromid, MgO = magnezijum-oksidi i CaH_2 = kalcijum-hidrid.

U slučaju binarnih jedinjenja nemetala i metala sa promenljivim naelektrisanjem trebamo označiti naelektrisanje metalnog jona. To je moguće uraditi:

1. Stavljanjem rimskog broja (koji predstavlja naelektrisanje metalnog jona) poslije naziva metala: FeO = gvoždje(II)-oksid, Fe_2O_3 = gvoždje(III)-oksid, CuCl_2 = bakar(II)-hlorid,
2. Dodavanjem nastavka "o", za jon manjeg naelektrisanja, ili nastavak "i", za jon većeg naelektrisanja: Fe^{2+} = fero jon / Fe^{3+} = feri jon, Cu^+ = kupro jon / Cu^{2+} = kupri jon, Hg_2^{2+} = merkuro jon / Hg^{2+} = merkuri jon, Pb^{2+} = plumbo jon / Pb^{4+} = plumbi jon, Sn^{2+} = stano jon / Sn^{4+} = stani jon.

Ternarna jedinjenja koja su sastavljena od tri ili više atoma često uključuju tri hemijska elementa: metalni jon, višeatomski jon ili oksid-halogen jon. Ovakve strukture obuhvataju: karbonatni jon (CO_3^{2-}), amonijum jon (NH_4^+), bikarbonatni jon (HCO_3^-), oksalatni jon ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), acetatni jon (CH_3COO^-), te cijanidni jon (CN^-).

Negativno naelektrisani višeatomni joni sa imenom koje sadrži sufiks "at" po pravilu sadrže jedan kiseonikov atom više od jona sa sufiksom "it". Tako imamo: hipohloritni (ClO^-), hloritni (ClO_2^-), hloratni (ClO_3^-), perhloratni (ClO_4^-), hromatni (CrO_4^{2-}), dihromatni ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), nitritni (NO_2^-), nitratni (NO_3^-) i permanganatni (MnO_4^-) jon.

Kod metala sa promenljivim naelektrisanjem koriste se sufiksi "o" ili "i". Date strukture uključuju: natrijum-nitrit (NaNO_2), natrijum-nitrat (NaNO_3), natrijum-vodonik-sulfit (NaHSO_3), bakar(II)-fosfat ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$), bakar(I)-cijanid (CuCN) i srebro-perhlorat (AgClO_4).

Kiseline se imenuju kao: fluorovodonična (HF), hlorovodonična (HCl), bromovodonična (HBr), azotna (HNO_3), sumporasta (H_2SO_3), sumporna (H_2SO_4), hipohlorasta (HClO), hlorasta (HClO_2), hlorna (HClO_3), perhlorna (HClO_4), perbromna (HBrO_4), fosforasta (H_3PO_3), te orto-fosforna kiselina (H_3PO_4). Imena baza završavaju se sa "id". Važne baze su: natrijum-hidroksid (NaOH), litijum-hidroksid (LiOH) i barijum-hidroksid (Ba(OH)_2). Soli se posmatraju kao binarna jedinjenja sastavljena od metalnog katjona i

nemetalnog anjona, kakav slučaj imamo u natrijum-hloridu (NaCl), ili kao ternarna i viša jedinjenja koja su sastavljena od metalnog katjona (ili amonijumovog jona), i negativnog višeatomskog jona. Spomenućemo: amonijum-sulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ i natrijum-nitrat (NaNO_3) . Poseban tip soli predstavljaju kristalohidrati ili hidrati koji sadrže definisanu količinu hemijski vezane vode. Takve soli su: željezo(II)-sulfat heptahidrat $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ i magnezijum-sulfat heptahidrat $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$.

Po reviziji IUPAC-ove nomenklature za neorganska jedinjenja od 2005. godine više nema apsolutno ispravnog imena za jedno jedinjenje. Prihvatljivo je svako ime koje nedvosmisleno označava jedinjenje, a sama jedinjenja se imenuju prema sastavu i prema substituentima.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1. Napiši elektronsku konfiguraciju $_{16}\text{S}$, $_{11}\text{Na}$ i $_{18}\text{Ar}$!

Zadatak 2. Koristeći De Brojevu formulu izračunati talasnu dužinu elektrona. Masa elektrona je $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$. Brzina kretanja elektrona je $3,66 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$. Plankova konstanta iznosi $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.
 $(1/\lambda = h/(mv) = (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})/(9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3,66 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}) = 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 199 \text{ pm.})$

Zadatak 3. Koristeći De Brojevu formulu izračunaj talasnu dužinu profesora težine 77 kg koji se kreće brzinom $0,8 \text{ m s}^{-1}$ dok pazi da studenti ne prepisuju. Vrijednost Plankove konstante je $6,626068 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$. ($0,107 \cdot 10^{-34} \text{ m}$)

Zadatak 4. Koristeći pravilo dijagonala napisati elektronsku konfiguraciju Br^- (negativno naelektrisanog jona broma)!

Zadatak 5. Šta je energija jonizacije? Kako se mijenja u PSE? Objasni veliki skok u vrijednosti prve i druge energije jonizacije alkalnih metala?

	Energija jonizacije - I (eV)	Energija jonizacije - II (eV)
Li	5,39	75,16
Na	5,14	47,3
K	4,34	31,8
Rb	4,18	27,4
Cs	3,89	23,4

Hemijska veza

Kao što je prethodno spomenuto, veći dio materije se nalazi ne u formi pojedinačnih atoma, već u obliku jona i molekula. *Hemijska veza* se najjednostavnije može definisati kao sila koja na okupu drži atome u molekuli. Bitno je reći i da hemijske veze možemo podijeliti na *unutarmolekulske* i *međumolekulske*. Tri unutarmolekulske veze su: jonska, kovalentna i metalna. Svaka od ovih veza je različita, iako se veoma često mogu naći i prelazne forme poput kovalentne veze sa djelomično jonskim karakterom. Poseban oblik kovalentne veze je i koordinativno-kovalentna veza. Pojedini autori čak i metalnu vezu posmatraju kao poseban oblik kovalentne interakcije, a takva razmišljanja će postati jasna do kraja ovog poglavlja. Međumolekulske interakcije se ostvaruju između dvije ili više molekula. Po najširoj definiciji međumolekulske veze obuhvataju Van der Valsove veze (ima ih nekoliko) i vodoničnu vezu.

Jonska veza

Jonska veza nastaje između različito naelektrisanih jona koji se privlače elektrostatičkom *Kulonovom silom*¹. Ovaj tip veze se ostvaruje između elemenata koji imaju malu energiju jonizacije, sa jedne strane, i elemenata koji imaju veliki elektronski afinitet, sa druge strane. Elementi sa malom vrijednošću energije jonizacije se nalaze na lijevoj strani Periodnog sistema, i tipični su metali. Elementi sa velikim elektronskim afinitetom se nalaze na desnoj strani Periodnog sistema, i tipični su nemetali. Tako možemo reći da se jonska veza ostvaruje između elemenata koji su na lijevoj i onih na desnoj strani Periodnog sistema, odnosno između metala i nemetala. Prelaskom jednog (ili više) elektrona sa jednog atoma na drugi nastaju katjon i anjon koji će se privući i nastaje veza, odnosno, doći će do asocijacije datih atoma.

Najpoznatija supstanca sa jonskom vezom je natrijum-hlorid (kuhinjska so). Natrijum ima redni broj 11, i elektronsku konfiguraciju [Ne] 3s¹. Kako bi ostvario oktet, i elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog gasa (u ovom slučaju to je Ne), natrijum treba otpustiti jedan elektron. Kada otpusti jedan elektron, natrijum postaje jednovalentni katjon (Na⁺). Jednovalentni, jer on i dalje ima redni broj 11 (11 protona u jezgru) i 10 elektrona u elektronskom omotaču (kao Ne, čiju elektronsku konfiguraciju je želio postići). Hlor, sa

¹ Kulonova elektrostatička sila između dva tijela (jona) je proporcionalna proizvodu njihovih naelektrisanja, a obrnuto proporcionalna kvadratu udaljenosti između njih:

$$F = k \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

U navedenoj formuli je: F – Kulonova sila, k – Kulonova konstanta, q_1 i q_2 – količine električnih naboja a r – udaljenost između naboja.

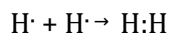
druge strane, ima redni broj 17, i elektronsku konfiguraciju $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$. Kako bi ostvario oktet, i elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog gasa (u ovom slučaju to je Ar), hlor treba primiti jedan elektron. Kada primi jedan elektron, hlor postaje jednovalentni anjon (Cl^-). Jednovalentni, jer on i dalje ima redni broj 17 (17 protona u jezgru) i 18 elektrona u elektronskom omotaču (kao Ar, čiju elektronsku konfiguraciju je želio postići). Joni Na^+ i Cl^- se privlače elektrostatičkom Kulonovom silom i dolazi do formiranja kristala natrijum-hlorida.

Jedinjenja sa jonskom vezom su usljed jakog elektrostatičkog privlačenja jona tvrde i čvrste supstance sa visokim temperaturama topljenja i ključanja. Kristali jonskih jedinjenja se rastvaraju u vodi i drugim polarnim rastvaračima. Rastvori ovih jedinjenja su elektroliti, odnosno provodnici električne struje.

Kovalentna veza

Ukoliko atom nema izrazito veliku težnju da primi ili otpusti elektron (e^-), on i dalje može graditi hemijske veze, i to stvaranjem zajedničkih elektronskih parova. Kovalentna veza po pravilu nastaje između dva atoma istih ili različitih nemetala, koji udružuju odnosno dijele elektrone kako bi kao rezultat postigli stabilnu elektronsku konfiguraciju.

Kovalentna veza se može ostvariti između istovrsnih atoma elemenata (u molekulama elemenata: H_2 , O_2) i tada nastaju *homounuklearne molekule*, ali i u molekulama građenim od dva različita atoma (u molekulama jedinjenja: H_2O , HCl) i tada nastaju *heterounuklearne molekule*. Najjednostavnija homounuklearna molekula je molekula vodonika. Vodonik ima redni broj 1, i elektronsku konfiguraciju $1s^1$. Prilikom uspješnog sudara, dva atoma vodonika mogu formirati zajednički elektronski par koji kruži i oko jednog i oko drugog atoma (jezgra) vodonika, te kao rezultat nastaje molekula H_2 . Ukoliko valentni elektron svakog atoma obilježimo tačkom (oznake je prvi upotrebio naučnik Luis – Gilbert Newton Lewis, 1875–1946) uz simbol elementa, možemo jednostavno označiti zajednički elektronski par:

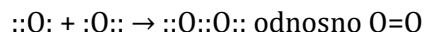


u pitanju je jedan zajednički elektronski par, te se za ovaj slučaj može reći da je *jednostruka kovalentna veza*. Zajednički elektronski par pripada ravnopravno i jednom i drugom atomu vodonika, pri čemu sada svaki od atoma ima elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog gasa helijuma: $\text{He } 1s^2$. Ovakav tip jednostruke kovalentne veze možemo označiti i jednom crticom među simbolima atoma elemenata:



Atom kiseonika ima elektronsku konfiguraciju $[\text{He}] 3s^2 3p^4$. Svaki atom kiseonika u posljednjem energetsom nivou ima po 6 valentnih elektrona

Veza se ostvaruje na način da se formiraju dva zajednička elektronska para kako slijedi:



Vezu čine dva elektronska para što znači da je u pitanju *dvostruka kovalentna veza*. U molekuli azota (N_2) zajednička su tri elektronska para i veza je *trostruka*, te strukturu molekule azota možemo predstaviti kao $\text{N}\equiv\text{N}$. U sva tri slučaja radilo se o homonuklearnim dvoatomnim molekulama.

Ukoliko posmatramo strukturu molekula povezanih atoma možemo zaključiti da su zajednički elektroni ravnopravno raspoređeni između dva nukleusa, tj. da svaki od navedenih atoma istom snagom privlači elektronski par (ili elektronske parove). Prema naučniku Lajnsu Polingu (Linus Carl Pauling, 1901–1994) *elektronegativnost* nekog elementa predstavlja relativnu sposobnost njegovih atoma u molekuli da privuku elektron. Koeficijenti elektronegativnosti imaju različite vrijednosti, a date vrijednosti se periodnično mijenjaju (Slika 14).

		Grupe																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode	1	H 2.2																	He
	2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
	3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
	4	K 0.82	Ca 1.0	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.9	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.0
	5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.2	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
	6	Cs 0.79	Ba 0.89	Lu 1.27	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.0	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
	7	Fr >0.79	Ra 0.9	Lr 1.3	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Ukoliko posmatramo heteronuklearnu molekulu HCl primjetićemo da su u njoj povezani vodonik sa elektronskom konfiguracijom $1s^1$, i hlor sa elektronskom konfiguracijom $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$. Ova dva atoma formiraju jedan zajednički elektronski par, pri čemu vodonik sada ostvaruje elektronsku konfiguraciju He, a hlor elektronsku konfiguraciju Ar. Međutim, hlor je atom koji u nukleusu ima 17 protona, dok vodonik u nukleusu ima jedan proton. Na slici 13. možemo primjetiti i da je hlor relativno mali atom što sve govori u prilog činjenici da hlor dosta snažno privlači zajednički elektronski par, koji se u stvarnosti nalazi ne više na sredini između dva nukleusa, već bliže nukleusu hlora. Veća gustina elektronskog oblaka na strani hlora je upravo i rezultat ovih faktora, odnosno većeg koeficijenta elektronegativnosti hlora. Sada se postavlja pitanje: da li je veza između vodonika i hlora kovalentna ili jonska? Ukoliko posmatramo koeficijente negativnosti ova dva elementa pronaći ćemo da je vrijednost za vodonik $X_{\text{H}}=2,2$, dok je vrijednost za hlor $X_{\text{Cl}}=3,16$. Razlika ova dva koeficijenta je $3,16-2,2 = 0,96$. Po pravilu koje je ustanovio Poling, ukoliko je razlika koeficijenata elektronegativnosti u molekuli 0, radi se o 100% kovalentnoj vezi. Ako razlika koeficijenata iznosi 0,2 onda je udio kovalentne veze 99%, a udio jonske veze 1%. Uz razliku 1 jonski udio je 22%, a sa razlikom 1,7 jonski udio je 50%. Ako je razlika koeficijenata 2,2 jonski udio je 70%, te 92% sa razlikom od 3,2. Kod NaCl razlika je: $X_{\text{Cl}}-X_{\text{Na}}=3,16-0,93 = 2,23$ te govorimo o dominantno jonskoj vezi i uz Na i Cl možemo staviti odgovarajuće znake za katjon i anjon: Na^+Cl^- . Kod gore spomenutog HCl, zaključak je da se radi o kovalentnoj vezi sa *djelomično jonskim karakterom*. Ovakvu vezu i dalje možemo označiti jednom crticom (čime govorimo o jednostrukoj kovalentnoj vezi). Međutim, da bi se uradila precizna distinkcija, za parcijalno negativno i parcijalno pozitivno naelektrisanje koristimo oznake δ^- i δ^+ . Tako se i oznaka za hlorovodonik može zapisati i kao $\delta^+\text{H}-\text{Cl}\delta^-$.

Uz pomoć kvantne hemije kovalentna veza se danas opisuje putem teorije valentne veze i metodom molekulskih orbitala.

Teorija valentne veze i molekulsko orbitalna teorija

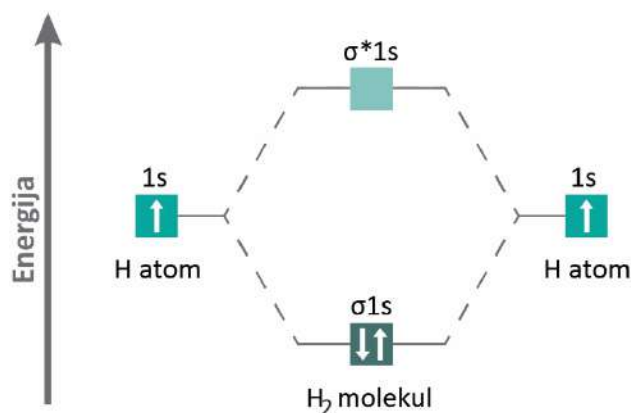
Teorija valentne veze kao svoju osnovu ima Luisov koncept zajedničkih parova elektrona koji sada dobijaju i kvantno-mehaničku interpretaciju. Prvi korak u razvoju teorije valentne veze je napravljen publikacijom njemačkih fizičara Hajtlera i Londona koji su objasnili kovalentnu vezu u homonuklearnoj molekuli vodonika. Teorija valentne veze molekulu posmatra kao višeelektronski sistem, na sličan način na koji se gleda na višeelektronski atom. Valentni elektroni u atomima su sada zajednički elektroni, dok elektroni u popunjenim atomskim orbitalama nemaju puno uticaja na hemijsku vezu. Cjelokupno privlačenje i energija kovalentne veze dolaze od interakcije zajedničkog elektronskog para (elektronskog oblaka) koji se nalazi među atomima. Uspješno formiranje elektronskog para povezano je sa antiparalelnim spinovima elektrona. Ovaj pristup je dao dobar rezultat u smislu slaganja teorije i eksperimentalnih rezultata, a gledano po vrijednosti energije veze. Teorija valentne veze je tako postala logičan nastavak razvoja elektronske teorije valencije. Teorija je takođe dala objašnjenje zasićenosti i valentnosti, a riješeno je i pitanje veze u molekuli jona

vodonika (H_2^+). Iako teorija valentne veze nije nikad napuštena, danas se ipak više govori o metodi molekulskih orbitala. Metoda molekulskih orbitala se nametnula svojim prednostima u rješavanju kompleksnih molekula i organskih jedinjenja. Dodatno, ona je takođe pogodna za numeričko-računarsko rješavanje.

Metoda molekulskih orbitala kovalentnu vezu opisuje postojanjem jednog molekuskog oblaka elektrona umjesto prethodnog pristupa koji je govorio o prekrivanju atomskih elektronskih oblaka. Talasna funkcija kojom opisujemo kretanje elektrona u molekuli se naziva molekulska orbitala (MO). Molekulska orbitala, za razliku od atomske orbitale (AO), može biti dvocentrična, ali i višecentrična. Kao i atomsku orbitalu tako i molekulsku orbitalu opisuju kvantni brojevi i određeni sadržaj energije. Pri popunjavanju molekulske orbitale elektronima vrijede Paulijev princip i Hundovo pravilo, a prelazak elektrona iz niže u višu molekulsku orbitalu je kvantizovan i zahtijeva tačno određenu količinu (kvant) energije.

U obe metode (valentne veze i molekulskih orbitala) vrijedi pravilo da funkcija definisana sumom (zbirom) atomskih elektronskih funkcija opisuje privlačenje, a funkcija definisana kao razlika atomskih elektronskih funkcija opisuje odbijanje. Funkcija Ψ_+ daje povećanje elektronske gustine, a sa druge strane, funkcija Ψ_- daje njeno smanjenje, i to posmatrano u području između atoma. Dvije atomske talasne funkcije (orbitale) sa oznakama Ψ_1 i Ψ_2 sada daju dvije molekulske orbitale Ψ_+ i Ψ_- . Molekulska orbitala Ψ_+ se naziva vezujuća, a molekulska orbitala Ψ_- razvezujuća. Energija vezujuće orbitale je niža, a energija razvezujuće orbitale viša od ukupne energije slobodnih atoma, a navedena razlika energije je veća što je veće prekrivanje orbitala.

Najjednostavniji primjer izgradnje elektronskog oblaka je molekula vodonika (H_2). Prije stvaranja veze se u svakoj od atomskih s-orbitala nalazi po jedan elektron. U slučaju da su navedeni elektroni različitih spinova dolazi do formiranja σ vezujuće molekulske orbitale. Vezujuća molekulska orbitala je energetska niža od ukupne energije slobodnih atoma, dok razvezujuća molekulska orbitala ima veći sadržaj energije. Razvezujuća molekulska orbitala ostaje prazna, a kao rezultat nastaje molekula H_2 (Slika 15).



Slika 15. Molekulsko-orbitalni dijagram nastajanja molekule vodonika. Veza nastaje preklapanjem dvije 1s orbitale. Na taj način nastaju molekulske orbitale: vezujuća (σ) i razvezujuća (σ^*). Vezujuća molekulska orbitala je postavljena energetska niže što daje stabilnost molekuli H_2

Ovdje prikazani dijagram za molekulu vodonika je molekulsko-orbitalni ili korelacioni dijagram. Dijagram na jednostavan način prikazuje i rješava kovalentnu vezu. Dijagram poredi energije krajnjih stanja – energiju razdvojenih atoma sa energijom molekule. Pri tome, (i kod višeelektronskih atoma) molekulske orbitale nastaju samo kombinovanjem atomskih orbitala valentnih elektrona. Popunjene elektronske ljuske ne učestvuju u stvaranju hemijskih veza.

Molekulske orbitale se označavaju kao σ , π i δ i nastaju prekrivanjem različitih atomskih orbitala te imaju različitu geometriju. Tako cilindrično-simetrična σ -orbitala nastaje preklapanjem dvije atomske s-orbitale ili čeonim preklapanjem p- i s- odnosno p- i p-orbitale. Nastanak π i δ molekulskih orbitala je nešto kompleksniji. Tako π -orbitale nastaju bočnim preklapanjem p-orbitala.

Uz pomoć metode molekulskih orbitala kovalentna veza se dodatno može okarakterisati i redom veze. Red veze je poluzbir razlike broja elektrona u vezujućim i razvezujućim orbitalama:

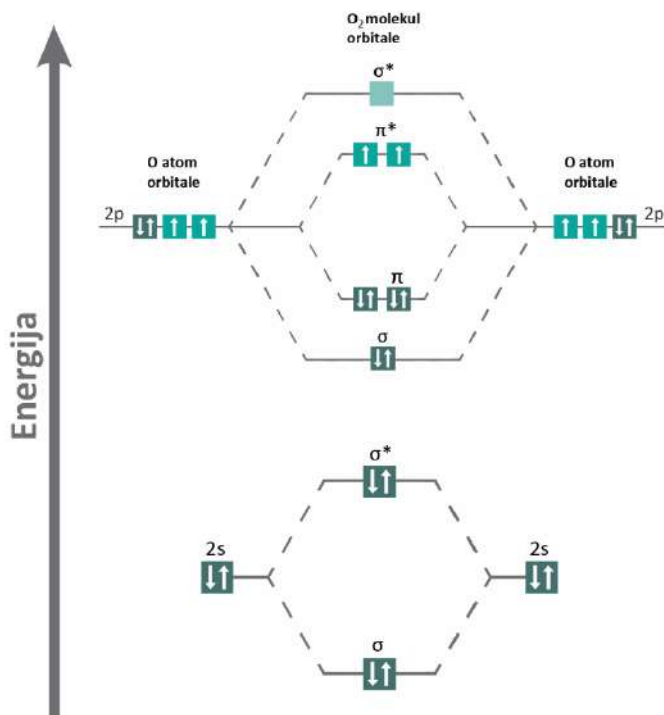
$$\text{Red veze} = \frac{(\text{br. el. u vezujućim orbitalama}) - (\text{br. el. u razvezujućim orbitalama})}{2}$$

Red veze označava broj veza između para atoma. Ako je red veze 1 – onda se radi o jednostrukoj vezi, ako je 2 – radi se o dvostrukoj vezi, a ukoliko je 3 – govorimo o trostrukoj vezi. Red veze može biti i razlomak i imati vrijednost: 0,5; 1,5 ili 2,5.

Formiranje molekulsko-orbitalnih dijagrama podliježe jasnim pravilima:

1. Broj stvorenih MO mora biti jednak broju kombinovanih AO.
2. Uslov kombinovanja AO je bliskost njihovih energija i odgovarajuća simetrija.
3. Efikasnost kombinacije AO je direktno proporcionalna sa njihovim preklapanjem. Tako bolje preklapanje vezujućih orbitala vodi snižavanju, a lošije preklapanje razvezujućih orbitala povećanju energije nastale MO.
4. MO može primiti maksimalno dva elektrona suprotnih spinova.
5. U slučaju prisustva degenerisanih MO (iste energije) one se popunjavaju u skladu sa Hundovim pravilom.

Kao primjer stvaranja korelacionog dijagrama može se navesti homonuklearna dvoatomna molekula kiseonika. Nastala molekula je definisana dvostrukom kovalentnom vezom (Slika 16).



Slika 16. Molekulsko-orbitalni dijagram O_2 molekule pokazuje da se u vezujućim orbitalama nalazi 6 elektrona, a nespareni elektroni se nalaze u razvezujućoj π^* orbitali.

Red veze je 2

Metalna veza

U Periodnom sistemu elemenata metali čine otprilike 4/5 ukupnog broja poznatih elemenata. Mnoge od metala koristimo u svakodnevnom životu, pa tako aluminijum imamo u okvirima prozora, a automobili su velikim dijelom napravljeni od željeza. U sijalicama nas obasjava usijana nit volframa, a hranu u frižideru često čuvamo u aluminijumskoj foliji. Mnogi metali se u malim količinama nalaze i u našim tijelima, pa je tako željezo sastavni dio hemoglobina koji prenosi kiseonik u crvenim krvnim zrnima, a kobalt je prisutan u vitaminu B-12, koji nazivamo kobalamin.

U kom obliku ćemo nalaziti metale u prirodi zavisi od njihovih hemijskih svojstava. Tako zlato i srebro nalazimo u čistom, elementarnom stanju. Druge, reaktivnije metale nalazimo u obliku jedinjenja odnosno minerala. *Minerali* su prirodno nastala jedinjenja koja se nalaze u Zemljinoj kori. Ako minerale koristimo za dobijanje metala, i iskopamo ih za tu svrhu onda ih nazivamo *rudama*.

Svi metali imaju neka *zajednička svojstva*. Prije svega to je *metalni sjaj*. Osim toga, svi metali su u manjoj ili većoj mjeri *provodnici toplote i elektriciteta*. Svi su na sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju, osim žive koja je tečna. Metali se takođe mogu izvlačiti u tanke limove i žice pa kažemo da je većina metala kovna. Sa druge strane temperatura topljenja i gustina metala mogu biti veoma različite. Tako se neki metali (rubidijum i

cezijum) tope na dlanu ruke, a drugi (volfram) tek na temperaturi od 3422 °C. Sva navedena svojstva metala objašnjavamo interakcijom između atoma metala koju nazivamo: *metalna veza*.

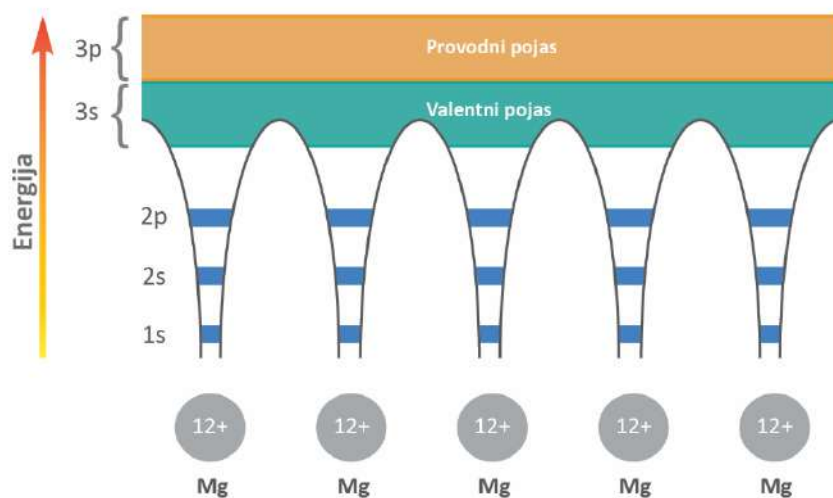
Postoji nekoliko različitih objašnjenja kako nastaje metalna veza. Početkom 20-tog vijeka tako se javila *elektronska teorija*. Po ovoj teoriji, unutar metala atomi se nalaze na malim udaljenostima. Atomi su pravilno raspoređeni, a njihovi elektroni čine zajednički elektronski oblak. Dakle, pozitivno naelektrisani joni metala sada se nalaze unutar elektronskog oblaka zajedničkih elektrona. Elektroni se slobodno kreću od jona do jona, a veza koja se javlja između katjona metala i elektrona u elektronskom oblaku je *metalna veza*. Veza između jona i delokalizovanih elektrona je jaka, i raste sa brojem elektrona u elektronskom oblaku. U metalnoj vezi alkalnih metala (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) na svaki atom dolazi jedan valentni elektron. Kod zemnoalkalnih metala (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) na svaki atom dolaze po dva elektrona koja mogu učestvovati u metalnoj vezi. Više elektrona znači jaču vezu, a samim tim i veću temperaturu neophodnu da se metal rastopi. Temperature topljenja zemnoalkalnih metala su tako značajno veće od temperaturama topljenja alkalnih metala (Tabela 8).

Tabela 8. Temperature topljenja alkalnih i zemnoalkalnih metala

Alkalni metal	t_f (°C)	Zemnoalkalni metal	t_f (°C)
Li	180,5	Be	1280
Na	97,8	Mg	650
K	63,38	Ca	810
Rb	39,31	Sr	800
Cs	28,44	Ba	850
Fr	27	Ra	960

Prethodno spomenuti volfram se nalazi u šestoj grupi Periodnog sistema elemenata i u metalnu vezu po svakom atomu može uključiti 6 elektrona. To kao posljedicu ima izuzetno snažnu metalnu vezu, i visoku temperaturu topljenja.

U metalu se atomi nalaze blizu jedan drugome, pa se kao posljedica njihove atomske orbitale preklapaju. Na taj način nastaju *molekulske orbitale*. Preklapanjem mnogo atomskih orbitala nastaju energetske pojasevi koji se protežu kroz cijeli kristal metala. Ove energetske pojaseve još nazivamo i *elektronske trake*. Ukoliko se preklapaju unutrašnje popunjene atomske orbitale nastaje *popunjena elektronska traka*. Preklapanjem valentnih orbitala nastaje *valentna elektronska traka*, dok preklapanjem praznih orbitala nastaje *provodna traka*.



Slika 17. Formiranje provodnog pojasa kod magnezijuma. Elektroni u 1s, 2s i 2p orbitalama su lokalizovani na svakom pojedinačnom Mg atomu. Sa druge strane, 3s i 3p orbitale se preklapaju i formiraju delokalizovane molekulske orbitale. Elektroni u ovim orbitalama se mogu kretati kroz metal što rezultuje dobrom električnom i termalnom provodljivošću

Ukoliko sada posmatramo magnezijum sa elektronskom konfiguracijom $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ možemo vidjeti na koji način nastaje provodna traka metala (Slika 17). Više blisko postavljenih atoma magnezijuma sada formira elektronske trake. Popunjene elektronske trake nastaju iz 1s 2s i 2p orbitala. Preklapanjem 3s orbitala nastaje valentna elektronska traka, a preklapanjem praznih 3p orbitala nastaje provodna elektronska traka. U kristalu magnezijuma se valentna i provodna traka djelomično preklapaju. Djelovanjem vanjskog elektromagnetnog polja se elektron iz valentne elektronske trake lako premješta u provodnu elektronsku traku gdje se dalje slobodno kreće metalom.



Slika 18. Komparacija energetskog procijepa između valentnog i provodnog pojasa u metalima, poluprovodnicima i izolatorima. Kod metala energetski procijep je gotovo nepostojeći, kod poluprovodnika je mali a kod izolatora veoma velik, što promociju elektrona iz valentnog u provodni pojas čini teškom

Magnezijum je tako *električni provodnik*, kao uostalom i svi metali. Supstance kod kojih se valentna i provodna traka ne preklapaju, ali razmak između njih nije velik su *poluprovodnici*. Supstance sa velikim razmakom su *izolatori* i oni loše provode i električnu energiju i toplotu. Razmak između valentne i provodne elektronske trake se naziva *energetski procijep* (eng. bandgap).

Međumolekulske veze

Prethodno opisane hemijske veze među atomima se često opisuju i kao primarne veze. Međutim, veze mogu postojati i među molekulama i to su međumolekulske ili sekundarne veze (Tabela 9). Sekundarne veze su slabije od primarnih ali imaju veliki uticaj na svojstva supstanci poput: temperature topljenja i ključanja, viskoznosti, površinskog napona itd.

Tabela 9. Pregled međumolekulskih veza

Vrsta interakcije	Uzrok	E (kJ mol ⁻¹)	Primjer
Jon – Dipol	Jon, dipolni momenat	40 – 600	Na ⁺ /Cl ⁻ --- H ₂ O
Dipol – Dipol	Dipolni momenat	5 – 25	HCl --- HCl
Vodonična veza	Velika polarnost (O,F,N)-H veze; (O,F,N) sa slobodnim elektronskim parom	10 – 40	H ₂ O --- H ₂ O
Dipol – Ind. dipol	Dipolni momenat, polarizabilnost	2 – 10	H ₂ O --- O ₂
Ind. dipol – Ind. dipol	Polarizabilnost	0,05 – 4	Br ₂ --- Br ₂

U međumolekulske veze se ubrajaju Van der Valsove veze, i to: jon – dipol, dipol – dipol, dipol – indukovani dipol i idukovani dipol – indukovani dipol interakcije. Tu je naravno i vodonična veza, kao posebno važan oblik međumolekulskih interakcija.

Jon – dipol interakcije se javljaju između jona i polarnih molekula u rastvoru. One su odgovorne za rastvaranje jonskih jedinjenja u vodi. Interakcija raste sa povećanjem naelektrisanja jona i intenziteta dipola molekula. Istovremeno, interakcija opada sa porastom veličine jona (rastojanja). Energija jon – dipol interakcije je 40 – 600 kJ mol⁻¹.

Ova vrsta interakcije je odgovorna za odličnu rastvorljivost natrijum-hlorida u vodi. Natrijum-hlorid je jonsko jedinjenje sa snažnom jonskom vezom između katjona natrijuma i anjona hlora. Voda je dipol koji sa pozitivnim krajem okružuje anjon hlora, a sa negativnim krajem katjon natrijuma. Time se povećava udaljenost između jona sve dok jonska veza ne oslabi, a sami joni ne postanu okruženi molekulama vode (hidratirani). I natrijum-hlorid i voda

su polarni te ovo rastvaranje prati empirijsko pravilo: slično se rastvara u sličnom!

Dipol – dipol interakcije se javljaju između polarnih molekula u rastvoru. One su odgovorne za promjene u temperaturama ključanja mnogih polarnih supstanci. Zahvaljujući ovim interakcijama, temperature ključanja i topljenja polarnih jedinjenja su nešto više u komparaciji sa nepolarnim supstancama koje imaju slične molarne mase. Interakcija raste sa intenzitetom dipola molekula. Energija dipol – dipol interakcija je $5 - 25 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ovo su značajno slabije interakcije od jon – dipol interakcija i veoma zavise od rastojanja između molekula – opadaju sa $\approx r^3$.

Ova vrsta interakcije je prisutna među molekulama HCl. Kako je prethodno razjašnjeno, u molekuli HCl-a atomi vodonika i hlora su povezani kovalentnom vezom sa djelomično jonskim karakterom. Sama molekula ima izražen dipolni karakter.

Dipol – indukovani dipol interakcije se javljaju između polarnih molekula sa jedne strane i polarizovanih, inače nepolarnih molekula, sa druge strane. Formiranje indukovnog dipola se definiše kao polarizacija. Polarizabilnost molekula je direktno povezana sa molekulskom masom. Energija dipol – indukovani dipol interakcije je $2 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Rastvaranje homonuklearne molekule kiseonika (O_2) koji je nepolarna molekula u vodi, koja je polarna molekula, omogućeno je postojanjem ove interakcije. Molekula vode indukuje dipol u molekli kiseonika, što posljedično omogućava rastvaranje kiseonika u vodi, i disanje životinjskog vodenog svijeta.

Indukovani dipol – indukovani dipol interakcije se još nazivaju i Londonove (disperzione) interakcije. Ove interakcije se javljaju spontano, pojavom trenutnih (privremenih) dipola koji potom indukuju dipol u molekulu (atomu) do sebe. Interakcija se na taj način prenosi dalje. Postojanje ovih interakcija objašnjava pojavu da nepolarni molekuli, pa čak i plemeniti gasovi, pri niskim temperaturama i/ili visokim pritiscima prelaze u tečno stanje. Indukovani dipol – indukovani dipol interakcije se javljaju kod svih molekula, uključujući i one nepolarne. Energija indukovani dipol – indukovani dipol interakcije je $0,05 - 4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Vrlo lijep primjer postojanja indukovani dipol – indukovani dipol interakcija možemo vidjeti kod halogenih elemenata (fluor, hlor, brom, jod) i njihovih agregatnih stanja. Halogeni elementi se javljaju u obliku dvoatomnih homonuklearnih molekula. Za očekivati je postojanje nepolarne jednostruke kovalentne veze. Međutim, usljed postojanja međumolekulskih interakcija dolazi do porasta temperatura topljenja i ključanja datih elemenata, te se tako na sobnoj temperaturi fluor i hlor javljaju kao gasovi, brom kao tečnost i jod kao čvrsta supstanca. Razlog ovome je porast atomskog radijusa od fluora prema jodu što posljedično vodi izraženijoj polarizabilnosti molekula.

Vodonične veze su međumolekulske veze koje se ostvaruju između molekula u kojima je vodonik vezan za jako elektronegativan element. Vodonične veze su izuzetno jake međumolekulske interakcije. Uzrok tome je velika elektronegativnost F, O i N, što čini vezu sa H veoma polarnom. Dodatno, male dimenzije atoma F, O i N, pridonose skraćivanju veze. Dakle,

energija vodonične veze zavisi od: elektronegativnosti atoma koji “privlači” vodonik i polarnosti kovalentne veze u kojoj je vodonik vezan. Energije vodoničnih veza se kreću od 10 – 40 kJ mol⁻¹.

Vodonične veze su prisutne u svim živim sistemima i odgovorne za funkcionisanje života uopšte. Ove interakcije formiraju sekundarnu strukturu RNK i DNK, ali i za život važno uređenje vode. Svaki molekul vode će tako formirati četiri vodonične veze i tetraedarsko uređenje. Kao posljedica, led će imati manju gustinu od tečne vode. On će plivati po površini vode a voda će u prirodi mrznuti od površine ka dnu. Kao rezultat, sprječava se kompletno mržnjenje velikih vodenih rezervoara (okeani, mora i jezera) što čini život mogućim.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1. Šta je energija jonizacije?

Zadatak 2. Koja vrsta hemijske veze postoji u sljedećim molekulama: CaF₂, Na₂O, Br₂, HBr?

Zadatak 3. Koja vrsta hemijske veze postoji u jedinjenjima između sljedeća dva elementa: Ca i O; C i H; H i Cl; Cu i Cu, Cl₂?

Zadatak 4. Šta je koeficijent elektronegativnosti elementa?

Zadatak 5. Zašto je molekul vode dipolaran?

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Polarnost molekula

Uvod: Razlika između elektronegativnosti ugljenika (2,55) i vodonika (2,2) je mala, te ugljovodonici imaju malu vrijednost dipolnog momenta. Oni su izuzetno nepolarna jedinjenja i nerastvorni su u vodi. Hidrofobni su, jer odbijaju vodu. Alkoholi imaju jednu OH grupu koja je polarna. Međutim, što je duža molekula alkohola, duži je njen ugljovodonični dio koji je istovremeno hidrofoban i nepolaran. On “bježi” od vode i rastvorljivost opada.

Zadatak: Utvrditi da li su voda, etanol i heksan polarne ili nepolarne molekule!

Materijal: Voda, etanol, heksan.

Pribor: Epruvete, stalak za epruvete, čaše, pipete.

Uputstvo za rad: U 4 epruvete usuti po 3 cm³ vode. U prvu epruvetu dodati 2 cm³ etanola, a u drugu 3 cm³ etanola. U treću epruvetu usuti 2 cm³ heksana, a u četvrtu 3 cm³ heksana.

Zapažanja i zaključci: Voda je polarna molekula. Ugljovodonici (heksan) su nepolarni a etanol polarna molekula. Ugljovodonici se ne rastvaraju u vodi, a etanol rastvara u svim odnosima. Ovim je potvrđeno pravilo “slično se u sličnom rastvara”.

Pitanja i zadaci: Da li je voda polarna molekula? Da li je etanol polaran? Da li su ugljovodonici polarni? Koje pravilo važi u hemiji vezano za rastvorljivost molekula?

Termohemija

Oblast nauke koja se bavi energijom i njenim promjenama se naziva *termodinamika*. U okviru termodinamike nalazi se *termohemija* koja proučava odnose između hemijskih reakcija i energetske promjene koje se pri reakcijama dešavaju. Sve hemijske reakcije su praćene toplotnim promjenama. Nekada su te promjene male, ili se reakcije dešavaju u dugom vremenskom periodu (recimo oksidacija željeza, odnosno korozija), pa ih je teško opaziti. Sa druge strane postoje reakcije koje imaju značajne energetske odnosno toplotne efekte, a takva je i reakcija oksidacije (izgaranja) ugljenika:



Ovu reakciju i njene efekte vidimo svaki put kada zapalimo komad uglja ili drveta. U reakciji se oslobađa velika količina toplote i ljudi su našli mnogo načina da to iskoriste. U nastavku ovog poglavlja bavićemo se pitanjem kvantifikovanja toplotnih efekata hemijskih reakcija te ćemo naučiti čitati i razumijeti uz prethodnu reakciju navedene podatke.

Egzotermne i endotermne reakcije

Iz fizike znamo da se energija dijeli na kinetičku i potencijalnu. *Kinetička energija* je ona energija koju tijelo posjeduje zahvaljujući svom kretanju. To je dakle energija kretanja i izražava se kao:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

gdje je m – masa tijela a v – njegova brzina. *Toplota* (Q) je vid energije izazvan kretanjem atoma i molekula. Supstance koje imaju veći sadržaj toplote će se tako odlikovati bržim kretanjem atoma i molekula odnosno imaće veću kinetičku energiju. *Temperatura* je mjera zagrijanosti tijela. Preciznija definicija bi bila da je to mjera kinetičke energije molekularnog kretanja.

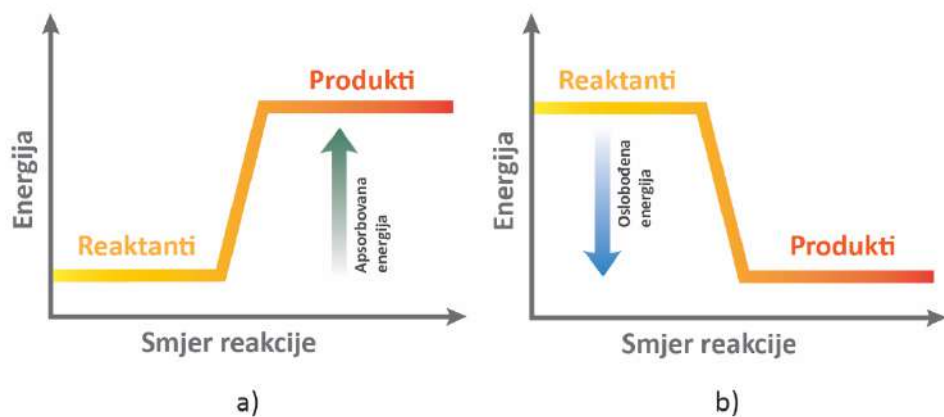
Temperatura se izražava različitim jedinicama odnosno skalama. SI jedinica za temperaturu je Kelvin (K). Po Kelvinovoj skali apsolutna nula je temperatura na kojoj je molekularna energija na minimumu i odgovara temperaturi od $-273,15^\circ\text{C}$. Pored Kelvina u širokoj upotrebi je i skala koja je formirana po stepenima Celzijusa. Na Celzijusovoj skali temperatura mržnjenja vode je na 0°C , a temperatura ključanja vode na 100°C . Pored ove dvije postoji još temperaturnih skala uključujući one po Njutnu i Farenhajtu.

Potencijalna energija je ona energija koju tijelo ima zahvaljujući svom položaju. To je dakle energija pozicije u odnosu na ostale objekte i javlja se u slučaju kada postoji sila koja djeluje na tijelo. Gravitaciona potencijalna energija se izražava kao:

$$E_p = mgh$$

gdje je m – masa tijela, g – ubrzanje zemljine teže a h – visina u odnosu na izabrani referentni nivo.

U hemiji govorimo o elektrostatičkoj potencijalnoj energiji. Elektrostatičku potencijalnu energiju posjeduje naelektrisano tijelo q kada se nalazi u nekom električnom polju. To je svojstvo naelektrisanog tijela. *Hemijska energija* neke supstance potiče od potencijalne energije koja egzistira zbog rasporeda atoma u toj supstanci. Sa druge strane, atomi i molekule se stalno kreću, pomjeraju i vibriraju te tako posjeduju i kinetičku energiju. Kinetička energija atoma i molekula koji čine supstancu jeste termalna energija – odatle dolazi temperatura.



Slika 19. Energetski profil: a) endotermne i b) egzotermne reakcije

Kao jedinice za izražavanje energije koriste se Džul (Joul) i kalorija (Cal). Kaže se da je *unutrašnja energija* (E ili U) sistema suma kinetičkih i potencijalnih energija svih komponenti sistema. Unutrašnja energija između ostalog obuhvata energiju svih jezgara i elektrona (kinetičke i potencijalne), kao i sva kretanja atoma i molekula (vibraciona, translatorna i rotaciona). Stvarna vrijednost unutrašnje energije je nepoznata jer ju je gotovo nemoguće izmjeriti ili izračunati. Ipak, mi govorimo o promjeni unutrašnje energije prilikom nekog procesa, pri čemu je matematički definišemo kao:

$$\Delta E = E_{\text{krajnja}} - E_{\text{početna}}$$

Ako je sadržaj energije reaktanata veći od sadržaja energije produkata reakcije onda se prilikom hemijske reakcije oslobađa toplota i $\Delta E < 0$. Proces u kome sistem emituje toplotu ka okolini se naziva *egzotermni*. Ako je sadržaj energije produkata reakcije veći od sadržaja energije reaktanata onda se prilikom hemijske reakcije apsorbira toplota i $\Delta E > 0$. Proces u kome sistem apsorbira toplotu iz okoline se naziva *endotermni* (Slika 19).

Mjerenje toplotnih efekata hemijskih reakcija

Prilikom proučavanja toplotnih efekata hemijskih reakcija mi pratimo promjene koje se dešavaju u reakcionoj posudi sa poznatim vrstama i količinama supstanci. Reakcionu posudu i supstancu u njoj zovemo *sistem*, a sve ostalo što nije sud i supstanca u njoj zovemo *okolina*. Na osnovu interakcija sistema i okoline mi razlikujemo:

1. Otvoren sistem – izmjenjuje i materiju i energiju sa okolinom,
2. Zatvoren sistem – izmjenjuje samo energiju sa okolinom i
3. Izolovan sistem – ne izmjenjuje materiju i energiju sa okolinom.

Razmjena energije između sistema i okoline će se odvijati sve do momenta izjednačenja njihovih temperatura kada će nastupiti toplotna ravnoteža tj. termodinamički ekvilibrijum. Da bi se saznalo koliko se u posmatranoj hemijskoj reakciji oslobodi ili veže toplote u posebno dobro izolovanu posudu neophodno je staviti određenu količinu reaktanata i termometar radi mjerenja temperature. *Kalorimetar* je reakciona posuda, čaša ili tikvica, toplotno dobro izolovana od okoline tako da se spriječi prenos toplote između posmatranog sistema i okoline. Pored poznavanja tačne količine reaktanata i promjene temperature neophodno je poznavati još jednu veličinu, *specifični toplotni kapacitet*, koji se definiše kao toplota potrebna da bi jednom kilogramu definisane supstance temperaturu povećali za 1 °C. Specifični toplotni kapacitet (simbol: c , jedinica: $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) je karakteristika svakog materijala. Tako recimo voda ima visoku vrijednost specifičnog toplotnog kapaciteta (Tabela 10).

Tabela 10. Specifični toplotni kapaciteti odabranih materijala

Materijal	$c (\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$
voda	4186
staklo	800
željezo	460
olovo	130

Promjena toplote tokom hemijske reakcije može se izračunati kao proizvod mase supstanci u kalorimetru, toplotnog kapaciteta i promjene temperature:

$$\Delta Q = mc\Delta T$$

gdje je ΔQ – promjena toplote, m – masa reaktanta, c – toplotni kapacitet i ΔT – promjena temperature.

Entalpija i hemijske reakcije

Entalpija (H) je mjera unutrašnjeg sadržaja toplotne energije. Toplota koja se oslobodi ili veže prilikom hemijske reakcije pri konstantnom pritisku naziva se promjena entalpije. Entalpija se smatra funkcijom stanja jer ne zavisi od puta reakcije, već samo od stanja, pritiska i temperature. Veličina entalpije u određenom stanju mjeri se dakle pri stalnom pritisku uz promjenu zapremine:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

gdje je ΔH – promjena entalpije, ΔU – promjena unutrašnje energije, p – pritisak i ΔV – promjena zapremine. Ako se u toku hemijske reakcije toplota oslobađa onda entalpija ima negativan predznak, slično kako smo prethodno opisali i promjenu unutrašnje energije. Ukoliko se pri konstantnom pritisku u jednoj fizičkoj ili hemijskoj reakciji oslobodi ili veže određena količina toplote Q_p , onda promjena toplote odgovara promjeni entalpije:

$$\Delta H = Q_p$$

Prilikom računanja promjene entalpije (toplote pri konstantnom pritisku) u hemijskim reakcijama ($\Delta_r H$) uobičajeno je porediti standardne entalpije stvaranja supstanci ($\Delta_f H$), odnosno elemenata i jedinjenja. *Standardna entalpija stvaranja jedinjenja* se odnosi na nastanak jednog mola jedinjenja na temperaturi od 25 °C i pritisku od 101 325 Pa (standardni uslovi). Kako bi označili da se radi o vrijednosti na standardnim uslovima koristimo simbol $\Delta_f H^\theta$. Po dogovoru su *standardne entalpije stvaranja elemenata* na temperaturi od 25 °C i pritisku od 101 325 Pa jednake nuli. Između ostalog možemo zapisati da je: $\Delta_f H^\theta(\text{H}_2)=0$ i da je $\Delta_f H^\theta(\text{Al})=0$. Standardne entalpije stvaranja jedinjenja su na standardnim uslovima eksperimentalno precizno određene i dostupne su kao tabelarni podaci u hemijskim priručnicima. Pri tome je uvijek naznačeno da li se vrijednost odnosi na nastanak 1 mola čvrstog, tečnog ili gasovitog jedinjenja (Tabela 11).

Tabela 11. Standardne entalpije stvaranja odabranih jedinjenja i elemenata

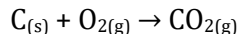
Supstanca	Faza	Hemjska formula	$\Delta_f H^\theta$ (kJ mol ⁻¹)
Aluminijum-oksidi	čvrsta	Al ₂ O ₃	-1675,5
Aluminijum	čvrsta	Al	0
Voda	gasovita	H ₂ O	-241,8
Voda	tečna	H ₂ O	-285,8
Ugljen-dioksid	gasovita	CO ₂	-393,5
Magnezijum-karbonat	čvrsta	MgCO ₃	-1095,8

Na osnovu postojećih tabelarnih vrijednosti mi sada možemo odrediti standardnu promjenu entalpije ($\Delta_r H^\theta$) pri bilo kojoj hemijskoj reakciji.

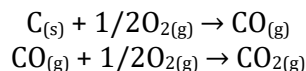
Promjena entalpije = Entalpija produkata - Entalpija reaktanata

$$\Delta_r H^\theta = \sum \Delta_f H^\theta_{\text{produkata}} - \sum \Delta_f H^\theta_{\text{reaktanata}}$$

Ukoliko posmatramo reakciju oksidacije ugljenika (grafita) možemo zapisati i izračunati promjenu entalpije:



Reakcija je napisana uz oznake agregatnih stanja svih učesnika. Tabelarni podatak za $\Delta_f H^\theta(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entalpije stvaranja ugljenika i kiseonika su nula. Treba primjetiti da se oksidacija ugljenika može odvijati u jednom koraku, kako je gore i napisano, ali i u dva koraka, na način da prvo nastane CO koji se dalje oksiduje do CO_2 :



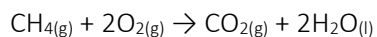
Tabelarni podatak za $\Delta_f H^\theta(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Za reakciju oksidacije ugljen-monoksida do ugljen-dioksida možemo zapisati:

$$\Delta_r H^\theta = \sum \Delta_f H^\theta_{\text{produkata}} - \sum \Delta_f H^\theta_{\text{reaktanata}} = (\Delta_f H^\theta(\text{CO}_2)) - (\Delta_f H^\theta(\text{CO}) + 1/2\Delta_f H^\theta(\text{O}_2)) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1} - (-110,5 \text{ kJ mol}^{-1} + 0) = -283,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Direktnom oksidacijom C do CO_2 utvrdili smo da je promjena entalpije: $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Za oksidaciju u dva koraka (C do CO a onda do CO_2) utvrdili smo da je promjena entalpije: $-110,5 \text{ kJ mol}^{-1} - 283,0 \text{ kJ mol}^{-1} = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Možemo zaključiti da prilikom prelaska reaktanata u produkte toplota reakcije zavisi samo od početnog i konačnog stanja, a ne zavisi od puta, tj. da li se reakcija događa u jednom ili više koraka. Ovu zakonitost je formulisao Ruski naučnik Hes (Герман Иванович Гесс, 1802–1850) i ona je poznata kao *Hesov zakon*: Promjena entalpije zavisi isključivo od početnog i konačnog stanja sistema, a ne zavisi od puta kojim su reaktanti prešli u produkte.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1. Izračunajte promjenu entalpije pri reakciji izgaranja metana. Izgaranje metana se može prikazati jednačinom:



Standardne molarne entalpije stvaranja su:

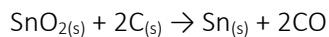
$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Da li je reakcija egzotermna ili endotermna?

Zadatak 2. Izračunajte promjenu entalpije pri reakciji:



Standardne molarne entalpije stvaranja su:

$$\Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) = -581,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Da li je reakcija egzotermna ili endotermna?

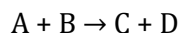
Zadatak 3. Koliko se toplote oslobađa pri reakciji 1 mola N_2 i odgovarajuće količine H_2 pri sintezi amonijaka, ako je $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$. (Rješenje: 92 kJ)

Hemijska kinetika

Zakoni termodinamike nam govore o mogućnosti odvijanja hemijskih reakcija, a termohemija ima fokus na energetske, odnosno termalne efekte hemijskih reakcija. *Hemijska kinetika* je sa druge strane oblast hemije koja se bavi brzinama odvijanja hemijskih reakcija. Sama riječ kinetika nas upućuje da se radi o kretanju odnosno promjeni. Na sličan način smo govorili i o kinetičkoj energiji, kao onoj koju tijelo ima na osnovu svog kretanja. Neke hemijske reakcije se odvijaju u djeliću sekunde, poput oksidacije vodonika kiseonikom, a druge su opet dosta spore. Kao primjer spore reakcije možemo spomenuti opet oksidaciju, ali ovaj put željeza u karoseriji automobila. Postoje i reakcije, poput pretvaranja grafita u dijamant, koje traju milionima godina. Neke reakcije želimo usporiti, a druge opet ubrzati, te je to jedan od razloga za proučavanje brzina hemijskih reakcija. Pitanje brzine hemijskih reakcija je od velike važnosti i kod dizajna lijekova u farmaciji, u proizvodnji hrane, različitim industrijama, ali i u zaštiti od toksičnih supstanci.

Brzina i mehanizam hemijske reakcije

Ukoliko posmatramo jednostavni kostur hemijske reakcije možemo na lijevoj strani prepoznati reaktante, a na desnoj strani produkte:

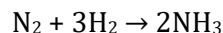


U fizici smo brzinu tijela definisali kao pređeni put u jedinici vremena, pa analogno tome u hemijskoj kinetici *brzinu hemijske reakcije* možemo najjednostavnije opisati kao promjenu koncentracije učesnika reakcije u jedinici vremena.

$$v = \frac{\Delta c(C)}{\Delta t} \quad \text{ili} \quad v = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}$$

Navedena koncentracija je u ovom udžbeniku spomenuta količinska koncentracija. Treba naravno imati na umu da brzinu hemijske reakcije možemo pratiti preko pada koncentracije reaktanata, ili porasta koncentracije produkata. Dakle, navedeni izraz može imati negativnu ili pozitivnu vrijednost.

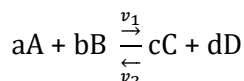
Izraz za brzinu hemijske reakcije zavisi i od stehiometrijskih koeficijenata u jednačini. To znači da neki reaktanti reaguju brže od drugih, a neki produkti opet brže nastaju. Tako za reakciju sinteze amonijaka:



Izraz za brzinu hemijske reakcije glasi:

$$v = -\frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{\Delta t}$$

Norveški naučnici Gulberg i Vage (Cato Guldberg, 1836–1902 i Peter Waage, 1833–1900) su utvrdili da je brzina hemijske reakcije proporcionalna aktivnim koncentracijama² reagujućih supstanci, te su formulisali *zakon o dejstvu masa*. Po ovom zakonu je brzina hemijske reakcije direktno proporcionalna proizvodu aktivnih koncentracija reagujućih supstanci. Dakle, sa povećanjem koncentracija reagujućih supstanci povećava se i brzina hemijske reakcije. Za povratnu reakciju:



možemo zapisati:

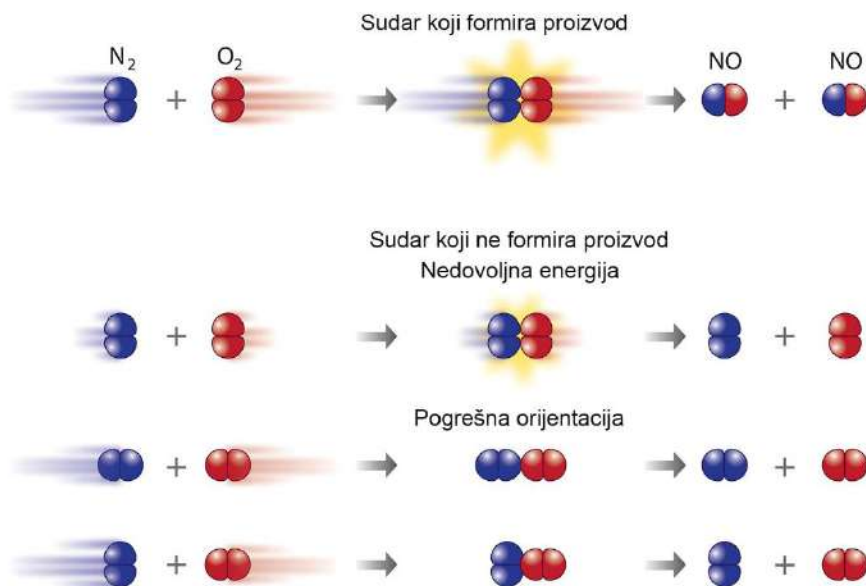
$$v_1 = k_1 c_A^a c_B^b \text{ i } v_2 = k_2 c_A^a c_B^b$$

Faktori proporcionalnosti k_1 i k_2 su konstante brzine reakcije. *Konstanta brzine reakcije* je brzina pri jediničnim koncentracijama. Izraz za brzinu hemijske reakcije se ne može napisati isključivo na osnovu stehiometrijske reakcije jer je neophodno odrediti aktivne koncentracije. Zbir eksponenata iznad koncentracija u izrazu za brzinu hemijske reakcije je *red reakcije*. To je strogo eksperimentalni pojam. Red reakcije može imati vrijednosti od 0 do 3, uključujući i decimalne veličine.

Da bi došlo do hemijske reakcije, molekuli reaktanata moraju doći u kontakt (sudariti se) jedni s drugima. *Teorija sudara* ukazuje da do hemijske reakcije dolazi samo kada se molekuli sudare sa dovoljnom energijom i pravilnom orijentacijom. U toku reakcije dolazi do mnogo sudara, ali samo nekoliko zapravo dovodi do stvaranja proizvoda. Ukoliko posmatramo reakciju između azota i kiseonika (Slika 20) možemo vidjeti da molekule N_2 i O_2 moraju imati pravilno poravnanje kako bi se prilikom sudara stvorio azotni oksid (NO). Ako molekuli nisu pravilno poravnati, ne dolazi do reakcije.

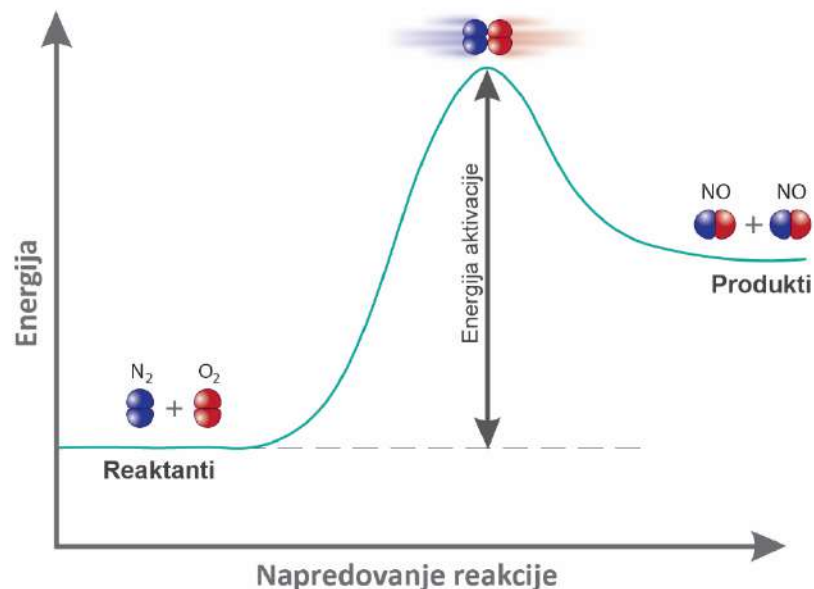
² Aktivitet a (efektivna ili djelotvorna koncentracija) je u hemiji mjerilo međusobnih interakcija različitih molekula u realnom sistemu (rastvoru). Aktivitet je u realnim rastvorima manji od koncentracije.

Čak i ukoliko prilikom sudara reagujuće molekule imaju odgovarajuću orijentaciju, i dalje moraju imati dovoljno energije za prekidanje postojećih veza. *Energija aktivacije* (E_a) je minimalna količina energije potrebna za prekidanje veza između atoma reaktanata (Slika 21).



Slika 20. Modeli sudara. Da bi došlo do reakcije molekule se moraju sudariti, imati minimalno neophodnu energiju prilikom sudara i pravilnu orijentaciju

U slučaju da je energija obezbijedena sudarom manja od energije aktivacije, molekuli će se jednostavno odbiti i do reakcije neće doći. Na vrhu potencijalne barijere (koja razdvaja reaktante od produkata) energetskog profila hemijske reakcije egzistira aktivirani kompleks. *Aktivirani kompleks* u hemijskim reakcijama predstavlja prelaznu strukturu koja egzistira veoma kratko, i u kojoj stare veze nisu potpuno pokidane, a nove veze još nisu sasvim formirane. Broj čestica koje izgrađuju aktivirani kompleks se naziva *molekularitet*. Red reakcije i molekularitet mogu biti različiti, iako dokazani kinetički red ukazuje na molekularitet reakcije.



Slika 21. Energetski profil hemijske reakcije: molekule za uspješan sudar moraju imati energiju veću ili jednaku od energije aktivacije (E_a)

Dakle, tri uslova koja je neophodno ispuniti da bi se reakcija dogodila su: sudar reaktanata, pravilna orijentacija reaktanata i dovoljna energija sudara (veća od E_a). Zbir svih promjena (strukturnih i energetskih) na putu od reaktanata do produkata se jednom riječju naziva *mehanizam hemijske reakcije*.

Faktori koji utiču na brzinu hemijske reakcije

Reakcije koje imaju niže energije aktivacije se odvijaju brže od reakcija koje imaju visoke energije aktivacije. Za bilo koju reakciju, na brzinu utiču promjene temperature, dodavanje katalizatora kao i promjene koncentracije (pritiska) reaktanata, odnosno usitnjenosti reaktanata (dodirne površine) kod čvrstih supstanci.

- Temperatura

Sa povećanjem temperature povećava se kinetička energija reaktanata što rezultuje bržim kretanjem molekula reaktanata koji se češće sudaraju sa energijama većim od energije aktivacije. Po empirijskom pravilu Vant Hofa (Van 't Hoff) za svakih $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ povećanja temperature brzina reakcije se poveća 2 do 4 puta. Kvantitativnu zavisnost brzine reakcije o temperaturi dao je Arenijus jednačinom:

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

gdje je k – konstanta brzine reakcije, A – predeksponencijalni faktor, E_a – energija aktivacije, R – univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T – temperatura (K).

Mi svakodnevno usporavamo i ubrzavamo hemijske reakcije uz pomoć povećane ili snižene temperature. Tako ručak kuvamo na povećanoj temperaturi kad želimo brže spremati hranu, a namirnice čuvamo u frižideru kako bi duže ostale svježije. Tjelesna temperatura se zna povećati kada smo bolesni kako bi se ubrzao metabolizam, dok recimo neke životinje snižavaju temperaturu i metabolizam prilikom zimskog sna. Kod nekih kardiohirurških operacija tjelesna temperatura se smanjuje na 28°C , da bi se srce moglo zaustaviti, a da pri tome mozak, uz manje zahtjeve za kiseonikom, preživi operaciju. Promjena temperature je moćan kinetički parametar.

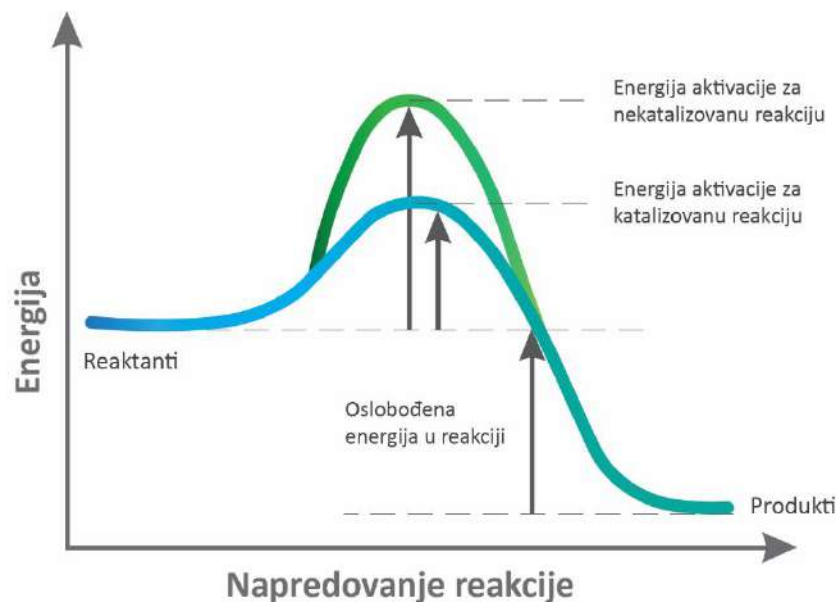
- Koncentracija

Kod gotovo svih hemijskih reakcija, brzina reakcije se povećava kada se koncentracija reaktanata poveća. Riječ je o tome da više reakcionih molekula dovodi do više sudara koji formiraju proizvode i reakcija ide brže. U slučaju reakcija u kojima je reaktant u gasovitom stanju, brzinu, odnosno broj sudara povećavamo povećanjem pritiska. U posljednjoj pandemiji koju je izazvao korona virus mnogi pacijenti su imali problem da udahnu dovoljno vazduha. U našoj atmosferi se nalazi oko 21% kiseonika, a ljudima je disanje bilo umnogome olakšano kad su udisali mješavinu sa 60% ili više kiseonika. Više kiseonika se u plućima vezalo za hemoglobin, a povećana stopa oksigenacije krvi značila je da su pacijenti mogli lakše da dišu. Veća koncentracija kiseonika je dakle bila presudna za ovaj proces. Kod čvrstih supstanci na brzinu direktno utiče dodirna površina čvrste komponente pa tako veća usitnjenost čvrstog reaktanta vodi bržoj reakciji. Ukoliko pokušavamo zapaliti vatru znamo da će to biti puno lakše, i da će gorenje biti puno brže, ukoliko su drva usitnjena.

Bez obzira da li se radi o povećanju koncentracije ili pritiska reaktanta ili o usitnjavanju čvrstog reaktanta krajnji efekat će biti isti, i brzina hemijske reakcije će se povećati.

- Katalizatori i inhibitori

Jedan od načina za ubrzanje hemijske reakcije je i smanjenje energije aktivacije. Ako sudar daje manje energije od energije aktivacije, bez obzira na pravilnu orijentaciju i dovoljnu koncentraciju reaktanata, veze se ne prekidaju, a molekuli reaktanata se odbijaju. *Katalizator* ubrzava hemijsku reakciju pružajući alternativni reakcioni put koji ima nižu energiju aktivacije (Slika 22). Uz nižu energiju aktivacije sudari daju dovoljno energije reaktantima kako bi dali proizvod. Katalizatori su supstance koje se tokom reakcije ne troše, odnosno iz reakcije izlaze nepromijenjeni. Sa druge strane postoje i supstance koje imaju suprotan efekat. *Inhibitor* je supstanca koja u malim količinama usporava ili potpuno zaustavlja hemijsku reakciju. To se dešava različitim mehanizmima, pa tako neki inhibitori sa reaktantima stvaraju stabilne, nereaktivne produkte, dok drugi (u biohemiji) blokiraju enzimske reakcije.



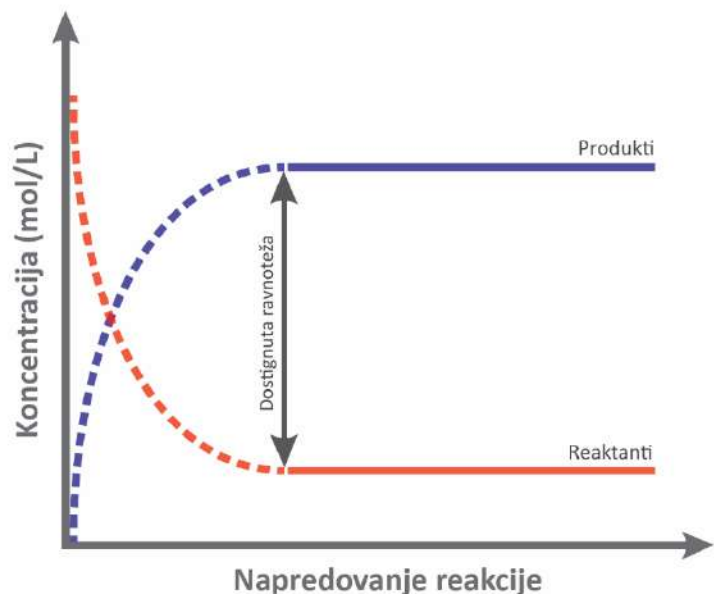
Slika 22. Energetski profil hemijske reakcije: katalizator ubrzava hemijsku reakciju na način da vodi reakciju novim reakcionim putem uz nižu energiju aktivacije

Enzimi su biokatalizatori koji čine da se biohemijske, odnosno metaboličke reakcije u živim organizmima odvijaju neophodnim brzinama. Kao rezultat, ćelije funkcionišu pravilno. Enzimi imaju primjenu i u industriji, pa se tako u prašak za veš dodaju enzimi koji pomažu razgradnju mrlja od proteina (proteaze), masti (lipaze) ili skroba (amilaze).

Katalizatori takođe imaju mnogo primjena u industriji. Procjenjuje se da se danas oko 90% svih hemijskih procesa odvija uz prisustvo katalizatora, od kojih je većina u čvrstom agregatnom stanju. Katalizatori se danas koriste u preradi nafte, proizvodnji plastike, proizvodnji hemikalija, ali i u mnogim reakcijama sa svrhom zaštite životne sredine.

Hemijska ravnoteža

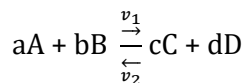
U do sada zapisanim reakcijama smo pretpostavljali da su svi reaktanti pretvoreni u proizvode. Međutim, u prirodi sam određen broj reakcija teče nepovratno (*ireverzibilna reakcija*), dok se kod većine drugih odvija obrnuta reakcija, u kojoj se i proizvodi sudaraju da bi stvorili reaktante. Kada proizvodi reakcije mogu međusobno reagovati i ponovo dati početne supstance kažemo da se radi o *reverzibilnoj reakciji*.



Slika 23. Nastajanje hemijske ravnoteže: nakon određenog vremena uspostavlja se dinamička ravnoteža

Analogiju reverzibilnim i ireverzibilnim reakcijama možemo naći u svakodnevnom životu. Tako se studentica koja ujutro dolazi na fakultet popodne vraća kući. Njena aktivnost je dakle reverzibilna. Ovdje je zgodno primjetiti i da put od kuće do fakulteta može biti sporiji (ako studentica hoda), i brži (ako vozi auto). Isto tako i reakcije mogu biti brže ili sporije zahvaljujući faktorima koje smo spominjali u prethodnom poglavlju. Reverzibilna reakcija se odvija u oba smjera. To znači da možemo govoriti i o dvije brzine: jedna je brzina direktne reakcije, a druga brzina povratne reakcije. U momentu kada reaktanti počnu da reaguju, brzina direktne reakcije je veća od brzine povratne reakcije. Sa vremenom se reaktanti troše, a proizvodi akumuliraju, te brzina direktne reakcije opada, dok brzina povratne reakcije raste (Slika 23). Na kraju procesa, brzine direktne i povratne reakcije postaju jednake i nastaje *hemijska ravnoteža*. Naravno, direktna i povratna reakcija se nastavljaju jednakim, ali suprotnim brzinama.

Na osnovu koncentracija reaktanata i produkata, stehiometrijskih koeficijenata u jednačini i znajući konstante brzina direktne i obrnute reakcije sada za povratnu hemijsku reakciju:

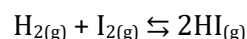


možemo zapisati konstantu ravnoteže:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

Konstanta ravnoteže je jednaka količniku proizvoda koncentracija produkata reakcije (C i D) stepenovanih brojem molekula nastalih u reakciji (c i d) i proizvoda koncentracija reaktanata (A i B) stepenovanih brojem molekula reaktanata (a i b). Ovaj izraz je poznat i kao *zakon o dejstvu masa*. Elementi k_1 i k_2 ovdje označavaju konstante brzina direktne i povratne reakcije.

Ukoliko posmatramo izjednačenu hemijsku reakciju između H_2 i I_2 pri čemu nastaje HI:



možemo zapisati konstantu ravnoteže:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

EKSPERIMENTALNI DIO

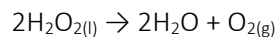
Ekperiment 1. MnO_2 kao katalizator (razlaganje vodonik peroksida)

Pribor: Tikvica za frakcionisanje, epruveta, stalak, rešo, vodeno kupatilo, gumeni čep za tikvicu.

Hemikalije: MnO_2 , H_2O_2 , voda.

Uputstvo za rad: U tikvicu se nalije 20% vodeni rastvor vodonik-peroksida. Tikvica se spoji pomoću odvodne cjevi sa epruvetom koja je napunjena vodom, i uronjena svojim otvorenim krajem ispod nivoa vode u kadi. U tikvicu se ubaci mala količina MnO_2 .

Zapažanja i zaključci: Vodonik peroksid se razlaže zagrijavanjem ili uz prisustvo MnO_2 kao katalizatora prema sljedećoj reakciji:



Uz pomoć katalizatora iz vodonik peroksida se oslobađa kiseonik, i nakon nekoliko trenutaka primjećujemo mjehuriće. Ako se u oslobođeni gas unese tinjajuća treščica, ona plane, i prema tome zaključujemo da se radi o kiseoniku.

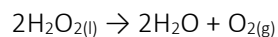
Pitanja i zadaci: Šta je katalizator? Šta se oslobađa zagrijavanjem vodonik peroksida?

Eksperiment 2. Jetra kao biokatalizator (razlaganje vodonik peroksida)

Pribor: Tikvica za frakcionisanje, epruveta, stalak, rešo, vodeno kupatilo, gumeni čep za tikvicu.

Hemikalije: H_2O_2 , destilovana voda, 50 g jetre.

Uputstvo za rad: U tikvicu se nalije 20%-tni vodeni rastvor vodonik peroksida. Tikvica se spoji pomoću cijevi sa epruvetom koja je napunjena vodom, i uronjena svojim otvorenim krajem ispod nivoa vode u kadi. Zdrobimo mali komad jetre i sok dodamo u tikvicu, te je zatvorimo gumenim čepom. Kad se epruveta napuni gasom, izvadimo je, i u nju stavimo treščicu koja tinja. Vodonik peroksid se razlaže prema jednačini:



Zapažanja i zaključci: Oslobođanje kiseonika se ubrzava pomoću katalizatora. Vodonik peroksid može da se razloži zagrijavanjem ili dodatkom različitih katalizatora. Jetra sadrži enzim katalazu (peroksidazu) koja ubrzava razlaganje vodonik-peroksida. Ako se u oslobođeni gas unese tinjajuća treščica, ona plane, i prema tome zaključujemo da se radi o kiseoniku.

Pitanja i zadaci: Kako može da se razloži vodonik peroksid? Šta ubrzava njegovo razlaganje? Koji enzim sadrži jetra? Koji gas nastaje razlaganjem vodonik peroksida i da li on podržava gorenje drveta?

Rastvori

Smjesa u kojoj je jedna ili više supstanci raspodijeljena u zapremini neke druge supstance naziva se *disperzni sistem*. Disperzni sistem se po pravilu sastoji od *disperznog sredstva* i *disperzne faze*. Disperzno sredstvo je supstanca u kojoj se raspodijeljuje disperzna faza u obliku sitnih čestica. Prema stepenu disperzije svi disperzni sistemi se dijele na: prave rastvore, koloidne rastvore i grubo disperzne sisteme. Pravi rastvori su stabilni i disperzna faza je u formi molekula i jona sa veličinom ispod 1 nm. Koloidni rastvori su u načelu stabilni i talože se samo ako su destabilizovani, a veličina disperzne faze, tj. koloidnih čestica je od 1 do 100 nm. Finalno, grubo disperzni sistemu su nestabilni, što je uslovljeno činjenicom da je disperzna faza reda veličine preko 100 nm.

Pravi rastvori i kvantifikovanje sastava

Pravim rastvorima se smatraju homogene smjese dvije ili više supstanci koje nazivamo komponentama. Ukoliko rastvor čine samo dvije komponente onda jednu nazivamo *rastvarač* a drugu *rastvorena supstanca*. Po dogovoru, rastvarač je ona komponenta koja se u rastvoru nalazi u većoj količini. U rastvoru može biti i više rastvorenih supstanci (što je često u realnim sistemima), a i sam rastvarač može biti smjesa dvije ili više supstanci.

Sastav jednog rastvora se može opisati na različite načine. Pri tome se u hemiji najčešće koristi pojam koncentracije rastvora. *Koncentracija* je zajednički naziv za nekoliko različitih veličina kojima se izražava sastav nekog rastvora. U praksi se najčešće koriste: količinska koncentracija, masena koncentracija, molalitet, te količinski i maseni udio. Ukoliko govorimo o rastvoru gdje je u rastvarač „A“ a rastvorena supstanca „B“, koncentracije možemo definisati kako slijedi.

Količinska koncentracija (ili molaritet) je najviše korišćena koncentracija. Definiše se kao količnik količine supstance B, i zapremine rastvora:

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

Jedinica za količinsku koncentraciju je mol m⁻³ ili u laboratorijskom radu najčešće mol dm⁻³ (dm³=L).

Masena koncentracija predstavlja količnik mase supstance B, i zapremine rastvora:

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V}$$

Jedinica za masenu koncentraciju je kg m^{-3} ili u laboratorijskom radu najčešće g dm^{-3} .

Molalitet predstavlja količnik količine supstance B, i mase rastvarača A:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

Jedinica za molalitet je mol kg^{-1} .

Količinski udio (molski udio ili molski razlomak) predstavlja količnik količine supstance B, i ukupne količine svih supstanci u rastvoru:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

U pitanju je bezdimenzionalna veličina, a zbir molskih udjela svih komponenti u rastvoru je 1.

Maseni udio predstavlja količnik mase supstance B, i ukupne mase svih supstanci u rastvoru (mase rastvora):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

Maseni udio se često izražava u procentima:

$$\omega_B(\%) = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot 100\%$$

Rastvorljivost

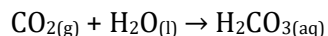
Rastvori se često definišu i kao fizičko-hemijske smjese čistih supstanci. Rastvorljivost čvrste supstance u tečnosti varira zavisno od vrste rastvorene supstance i vrste rastvarača. Za izražavanje rastvorljivosti najčešće se koristi koeficijent rastvorljivosti koji govori koliko se grama rastvorene supstance (B) može rastvoriti u 100 g rastvarača na zadatoj temperaturi, a kako bi se dobio zasićen rastvor. *Zasićen* rastvor sadrži upravo onoliko supstance koliko odgovara njenoj rastvorljivosti. Zasićen rastvor se dobija rastvaranjem

supstance u rastvaraču sve do momenta pojave taloga. Tako recimo znamo da je rastvorljivost NaCl 35,7 g NaCl u 100 g H₂O na 25 °C. Ukoliko je na datoj temperaturi u 100 g vode rastvoreno manje NaCl-a rastvor je *nezasićen*. Ukoliko je rastvorena masa NaCl-a veća od 35,7 g radi se o *prezasićenom* rastvoru, koji je nestabilan i koji uz taloženje NaCl-a opet lako prelazi u zasićen rastvor.

Pored prirode rastvorene supstance i rastvarača, na rastvorljivost takođe utiče i temperatura. Kod većine supstanci, sa porastom temperature raste i rastvorljivost. Tako se kod natrijum-hlorida rastvorljivost povećava za 10% pri porastu temperature od 0 do 100 °C. Pri istom porastu temperature rastvorljivost srebro-nitrata se povećava za 700%, dok se u slučaju litijum-sulfata smanjuje za 10%.

O rastvorljivosti se takođe može govoriti i kada imamo sisteme tečnost-tečnost i gas-tečnost. U slučaju miješanja dvije tečnosti možemo govoriti o: miješanju, ograničenom miješanju i nemiješanju. Tako se voda i etanol miješaju u bilo kom odnosu, bez granice između dvije supstance u rastvoru. Sa druge strane voda i benzin se ne miješaju. Uzrok tome je izrazita polarnost vode i nepolarnost benzina, što na kraju rezultuje jasnom granicom između dvije pomenute supstance u kontaktu. Između ova dva krajnja slučaja nalaze se primjeri mnogih supstanci koje se ograničeno miješaju što rezultuje postojanjem slojeva tečnosti koje sada ipak nisu čiste, već u određenom odnosu imaju sadržanu drugu supstancu.

U slučaju rastvaranja gasa u tečnosti (prije svega vodi) govorimo o dva slučaja: o gasovima koji se dobro rastvaraju u vodi i o onima koji se slabo rastvaraju u vodi. Na rastvorljivost će uticaj imati: priroda tečnosti, priroda gasa, pritisak i temperatura. Tako se: N₂, H₂, CO, O₂ i plemeniti gasovi slabo rastvaraju u vodi. Sa druge strane, NH₃, CO₂ i HCl se dobro rastvaraju u vodi, pri čemu sa vodom i reaguju. U slučaju CO₂ reakcija je sljedeća:



Rastvorljivost gasova u vodi opada sa porastom temperature. Tako će u hladnoj vodi biti više rastvorenog kiseonika nego u toploj vodi. To će usloviti i prisutnost različitih biljnih i životinjskih organizama (pastrmka živi u hladnijim rijekama sa više kiseonika, a šaran u toplijim, mirnijim rijekama sa manje kiseonika).

Koloidni sistemi

Kao što je ranije i spomenuto, koloidni sistemi su takođe disperzni sistemi, ali sa veličinom disperzne faze od 1 do 100 nm. U radu se najčešće sreću koloidni sistemi kod kojih je disperzno sredstvo tečnost, a disperzna faza supstanca u čvrstom agregatnom stanju. U ovom slučaju radi se o *solu*, odnosno o koloidnom rastvoru. Još neki primjeri koloidnih sistema su dati u tabeli 12.

Tabela 12. Primjeri koloidnih sistema

Disperžno sredstvo	Disperzna faza	Primjer
Čvrsta supstanca	Čvrsta supstanca	Au u SiO_2
Tečnost		$\text{Fe}(\text{OH})_3$ u H_2O
Gas		Dim
Čvrsta supstanca	Tečnost	Voda u margarinu
Tečnost		Mlijeko
Gas		Magla
Čvrsta supstanca	Gas	Vazduh u mineralu
Tečnost		Pjena za brijanje
Gas		(homogen sistem)

Koloidni sistemi su veoma rasprostranjeni, a mogu se dobiti: disperzijom ili kondenzacijom. *Disperzija* predstavlja postupak usitnjavanja čestica disperzne faze. *Kondenzacija* sa druge strane je postupak povećavanja čestica disperzne faze.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1. Koliko treba izvagati a) natrijum-hlorida i b) natrijum-karbonata da pripremimo po $0,5 \text{ dm}^3$ rastvora količinske koncentracije $c=1 \text{ mol dm}^{-3}$?

Rješenje: $m(\text{NaCl})=29,22 \text{ g}$, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)=53,04 \text{ g}$.

Zadatak 2. Koliko treba izvagati natrijum-hlorida da pripremimo po 1000 cm^3 rastvora količinske koncentracije $c=0,1 \text{ mol dm}^{-3}$?

Rješenje: $m(\text{NaCl})=8,50 \text{ g}$.

Zadatak 3. Izračunati maseni udio (u procentima) rastvora nastalog rastvaranjem 10 g NaCl u $80,3 \text{ g H}_2\text{O}$?

Rješenje: $\%w(\text{NaCl})=11,07\%$

Zadatak 4. Koliko treba izvagati kalijum-hlorida da pripremimo 500 cm^3 rastvora masene koncentracije $\gamma=1 \text{ g dm}^{-3}$?

Zadatak 5. Izračunaj molalitet rastvora sumporne kiseline masenog udjela 10% !

Zadatak 6. Koju zapreminu (mL) 96% sumporne kiseline gustine $1,83 \text{ g mL}^{-1}$ treba uzeti za pripremu rastvora koncentracije $0,1 \text{ mol L}^{-1}$?

Zadatak 7. 250 mL rastvora sadrži 10 grama natrijum-fosfata. Izračunaj količinsku koncentraciju natrijum-fosfata. Izračunaj molski udio natrijum-fosfata!

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Pripremanje rastvora određene količinske koncentracije

Uvod: Rastvor definisan količinskom koncentracijom pripremamo u normalnom sudu (odmjernoj tikvici) sa precizno definisanom zapreminom.

Zadatak: Pripremiti 250 mL rastvora NaCl količinske koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Materijal: Destilovana voda, natrijum-hlorid.

Pribor: Laboratorijska čaša, stakleni štapić, lijevak, odmjerena tikvica od 250 mL.

Postupak: Za pripremanje ovog rastvora potrebno je izračunati neophodnu masu natrijum-hlorida koju treba rastvoriti u normalnom sudu date zapremine. Odmjerena supstanca se rastvori u malo vode i prenese u normalni sud (niz štapić, kroz lijevak). Čaša se ispira više puta destilovanom vodom, pažljivo prenese u normalni sud i normalni sud se potom pažljivo dopuni destilovanom vodom do markirane crte. Normalni sud se zatvori i promućka da bi rastvor bio homogen.

Zapažanja i zaključci: Pripremljeno je 250 mL rastvora tražene koncentracije!

Pitanja i zadaci: Kako se definiše količinska koncentracija?

Eksperiment 2. Pripremanje rastvora određene masene koncentracije

Uvod: Cedevita je vitaminski instant napitak koji se može koristiti kao dodatak prehrani. U pitanju je prah sastavljen od više komponenti koji ćemo za potrebe eksperimenta smatrati uniformnim.

Zadatak: Pripremiti rastvore cedevite različitih koncentracija!

Materijal: Voda, cedevita.

Pribor: 3 čaše od 100 mL, stakleni štapić, tehnička ili analitička vaga.

Postupak: U jednu laboratorijsku čašu izvagati 5 g cedevite i pipetom dodati 45 mL vode (kako bi dobili rastvor od 50 g). U drugu laboratorijsku čašu takođe izvagati 5g cedevite i pipetom dodati 95 mL vode (kako bi dobili 100 g rastvora). Odrediti masene koncentracije oba rastvora cedevite!

Zapažanja i zaključci: Prvi rastvor će biti dosta tamniji, a drugi svjetliji. Iako smo sipali istu količinu rastvorene supstance, u drugom rastvoru ima više rastvarača.

Pitanja i zadaci: Kako se definiše masena koncentracija?

Elektrolitička disocijacija i kiselinsko-bazne ravnoteže

Zavisno od električne provodljivosti rastvora, supstance koje su rastvorljive u vodi se dijele na: *elektrolite* i *neelektrolite*. Elektroliti će prilikom rastvaranja davati jone. Postojanje jona u rastvoru će usloviti bitno različitu električnu provodljivost. Rastvori elektrolita provode električnu struju putem jona, i nazivaju se *provodnici drugog reda*. Sa druge strane, metali provode električnu struju putem elektrona, i nazivaju se *provodnici prvog reda*. Kiseline, baze i soli se smatraju elektrolitima.

Termin kiselina (*acid*) je prvi put upotrebljen u 17. vijeku. Dolazi od latinskog korijena *ac-* koji znači opor, kao u *acetum* – vinsko sirće. Antoan Lavoazje (Antoine Lavoisier, 1743–1794) je 1787. godine kao dio klasifikacije supstanci označio kiseline kao posebnu grupu jedinjenja. On je smatrao da posebna svojstva kiselina dolaze od prisustva zajedničkog elementa koji utjelovljuje princip kiselosti. On je dati element nazvao kiseonik (*grč.* *oxygén* – onaj koji gradi kiseline). Ispostavilo se da je ova prva hemijska definicija kiselina pogrešna. Mnogi oksidi zaista daju kisele rastvore a kiseonik sam je prisutan u velikom broju kiselina pa je Lavoazjeova greška razumljiva. Već 1811. godine dokazano je da hlorovodonična kiselina ne sadrži kiseonik, a do 1830. godine je otkriveno mnogo kiselina bez kiseonika. Kao rezultat je oko 1840. godine prihvaćena vodonična teorija kiselina.

Kiseline, baze i soli, kao i razlike među njima su poznate stotinama godina, a moderna hemija je spomenute koncepte detaljno definisala i objasnila. Kiseline se od drugih jedinjenja razlikuju po svojim karakterističnim svojstvima:

- kiselom ukusu,
- svojstvu da lakmus papir boje u crveno,
- svojstvu da reaguju sa određenim metalima (i daju H_2),
- svojstvu da reaguju sa bazama i daju so i vodu (reakcija neutralizacije) i
- svojstvu da u vodenim rastvorima provode električnu struju.

H_3O^+ jon (H^+ jon – proton) je nosilac kiselosti. Baze se takođe vrlo jasno mogu prepoznati po:

- baznom ukusu,
- svojstvu da lakmus papir boje u plavo,
- svojstvu da reaguju sa kiselinama i daju so i vodu (reakcija neutralizacije) i
- svojstvu da u vodenim rastvorima provode električnu struju.

OH⁻ jon je nosilac baznih svojstava.

Teorije kiselina i baza

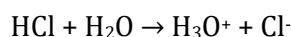
Definisanje kiselina i baza se mijenjalo sa razvojem hemije i proučavanjem njihovog ponašanja i svojstava pa se tako danas u literaturi govori o tri definicije kiselina i baza, a koje su nazvane po naučnicima Arenijusu (Arrhenius), Brenstedu (Brønsted), Lauriju (Lowry) i Luisu (Lewis).

Arenijusova definicija: Kiselina je supstanca koja u vodenom rastvoru disocijacijom daje proton tj. H₃O⁺ jon a baza je ona supstanca koja u vodenom rastvoru daje hidroksid OH⁻ jon.

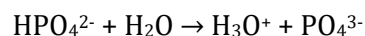
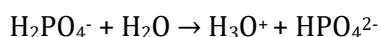
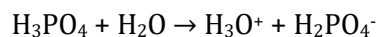
Brensted-Laurijeva definicija: Kiselina je svaka jonska ili molekulska čestica koja može davati proton (proton donor), a baza je svaka ona jonska ili molekulska čestica koja može primiti proton (proton akceptor).

Luisova definicija: Kiselina je svaka ona čestica koja može primiti elektronski par (koja se može vezati na elektronski par), a baza je svaka ona čestica koja nosi elektronski par (donor elektronskog para).

Najprihvatljivija definicija kiselina i baza koja se danas najviše upotrebljava je Brenstedova definicija. Nastavak Brenstedove teorije predstavlja koncept konjugovanih parova. Prema navedenom konceptu, svaka kiselina ima svoju konjugovanu bazu i svaka baza ima svoju konjugovanu kiselinu:

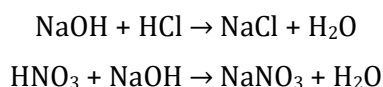


gdje su HCl – Kiselina 1, H₂O – Baza 2, H₃O⁺ – Kiselina 2 i Cl⁻ – Baza 1. Ovo je jedan primjer protolitičke reakcije. *Protolitičke reakcije* su one reakcije u kojima se razmjenjuju protoni. Tako će u nizu ravnotežnih reakcija disocijacije fosforne kiseline:



dolaziti do razmjene protona ali i do interesantne pojave da se u prvom stepenu disocijacije fosforne kiseline H_2PO_4^- posmatra kao konjugovana baza, a u drugom stepenu disocijacije kao kiselina. Slično, u drugom stepenu disocijacije fosforne kiseline HPO_4^{2-} se posmatra kao konjugovana baza, a u trećem stepenu disocijacije kao kiselina.

Kiseline i baze međusobno reaguju, i ta reakcija se naziva *neutralizacija*. Neutralizacija ponekad može biti jako burna i opasna reakcija. Poznati primjeri neutralizacije su reakcije natrijum-hidroksida i hlorovodonične kiseline, te natrijum-hidroksida i azotne kiseline:



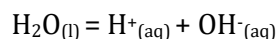
Opšta reakcija neutralizacije se može zapisati kao:



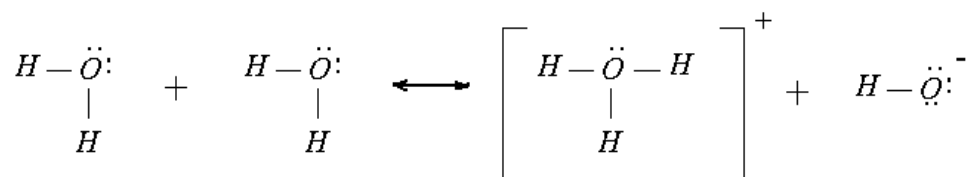
što u najširem smislu znači da je neutralizacija reakcija nastajanja vode. Vodeni rastvori soli nastalih reakcijom jakih kiselina i jakih baza su neutralni i ne mijenjaju boju lakmus papira.

pH i pOH

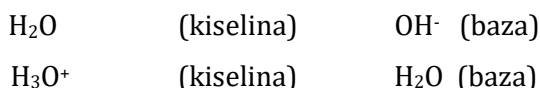
Voda je univerzalni rastvarač. Prisutna je svuda oko nas a i u nama. Veliki broj hemijskih reakcija se odvija u vodi, te je zato za hemiju veoma bitno poznavati ravnoteže u rastvorima elektrolita. Jedno od svojstava vode je da je ona *amfolit*. To znači da ona reaguje kao baza u reakcijama sa kiselinama i kao kiselina u reakcijama sa bazama. Voda je veoma slab elektrolit i slabo provodi električnu energiju. Razlog toj provodljivosti je ravnoteža disocijacije ili *autoprotoliza*:



Ukoliko u obzir uzmemo Brenstedovu teoriju, možemo zapisati:



U gore zapisanoj jednačini kiselinsko-bazni parovi su:



Za jednačinu autoprotolize, a koristeći zakon o dejstvu masa možemo zapisati konstantu disocijacije:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Kao što smo već rekli; voda slabo disosuje tj. procent autoprotolize je veoma mali pa se koncentracija vode bitno ne mijenja. Ukoliko znamo da je masa jednog mola vode $M(H_2O)=18 \text{ g mol}^{-1}$, i znajući formule za izračunavanje količinske koncentracije i broja molova možemo zapisati:

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000g}{18gmol^{-1}} = 55,5 \text{ mol}$$

$$c(H_2O) = \frac{55,5mol}{1dm^3} = 55,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

Sada konačno možemo napisati novu konstantu ravnoteže:

$$K_w = K_d \cdot c(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-15} \cdot 55,5 \text{ mol dm}^{-3} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Nova konstanta ravnoteže (K_w) se naziva *jonski proizvod vode*. Jonski proizvod vode zavisi od temperature i njegova vrijednost se povećava sa temperaturom. U destilovanoj vodi na 25 °C koncentracije H^+ i OH^- jona su jednake i iznose $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Tako možemo zapisati i:

$$K_w = (1 \cdot 10^{-7}) \cdot (1 \cdot 10^{-7}) = 1 \cdot 10^{-14}$$

Ukoliko nam je $[H^+] = [OH^-]$, za vodeni rastvor se kaže da je neutralan. U kiselom rastvoru imamo višak H^+ jona, a u baznom višak OH^- jona. Koncentracije H^+ i OH^- jona su međusobno povezane.

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Vidimo da su koncentracije H^+ i OH^- jona veoma mali brojevi i zbog toga veoma nepraktični za rad. Zato je ustanovljena nova veličina nazvana pH. *pH* je negativni logaritam koncentracije vodoničnih jona.

$$pH = -\log[H^+]$$

Iako može izgledati komplikovano, pH je jednostavno bolji način izražavanja koncentracije vodoničnih jona. Analogno tome, koncentraciju OH^- jona izražavamo jednačinom:

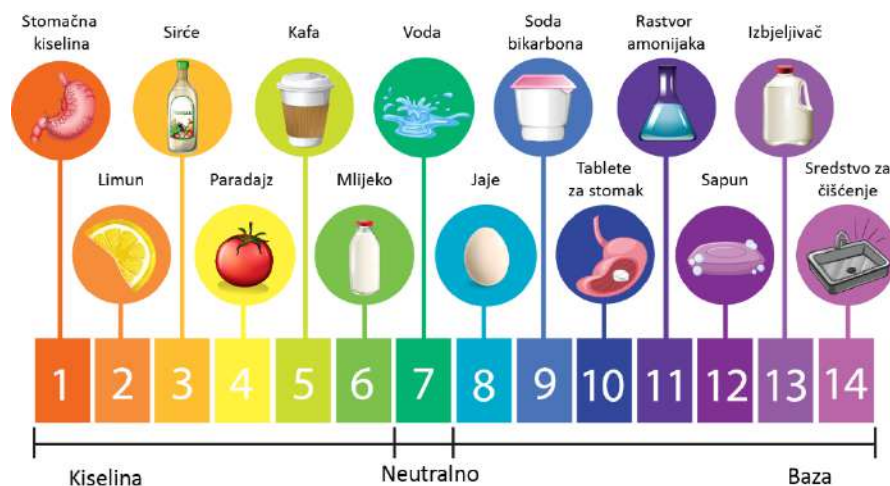
$$pOH = -\log[OH^-]$$

Dakle, da rezimiramo. Kiselost ili baznost nekog rastvora može biti posmatrana preko pH vrijednosti. Pa je tako:

Kiseo rastvor	$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$	$pH < 7$
Bazan rastvor	$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$	$pH > 7$
Neutralan rastvor	$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$	$pH = 7$

Primjetno je da se vrijednost pH povećava sa smanjenjem koncentracije vodoničnih jona, pa tako na skali razlikujemo kiselo i bazno područje te neutralnu sredinu. Koncentracija vodonikovih jona tj. pH je veoma važna za mnoge procese kako u hemiji, poljoprivredi i nauci generalno, tako i u živim organizmima. pH krvi je 7,3 što znači da je krv blago bazna te takvi moraju biti i svi lijekovi i tečnosti koji se intravenozno daju ljudima. Promjena pH vrijednosti veća od 1 uzrokuje smrt. Pasta za zube je slabo bazna kako bi se neutralisale kiseline koje se stvaraju kada se konzumira hrana. Sredstva za čišćenje su često vrlo bazna (neka sadrže i NaOH), te su stoga veoma opasna za oči (Slika 24).

Pojedini nutricionisti smatraju da je u ishrani potrebno uvesti ravnotežu između namirnica koje daju kiselu i namirnica koje daju baznu reakciju. Naš organizam u svakom slučaju posjeduje sposobnost da u određenoj mjeri reguliše pH vrijednost u tjelesnim tečnostima. Terapije pojedinih bolesti se upravo zasnivaju na spoljnjem regulisanju pH vrijednosti. Takav je slučaj kod želučanih oboljenja kada se u terapiji koriste antacidi.



Slika 24. Primjeri pH-vrijednosti odabranih namirnica, proizvoda i hemikalija

Jačina kiselina i baza

Podjela kiselina prema jačini se može uraditi prema stepenu disocijacije. *Stepen disocijacije* je mjera disocijacije jonskih jedinjenja i predstavlja odnos broja disosovanih prema ukupnom broju molekula. Stepenu disocijacije može imati maksimalnu vrijednost 1, što je slučaj kod potpuno disosovanih elektrolita. Na taj način kao jake kiseline prepoznajemo: perhlornu (HClO_4), nitratnu (HNO_3), hlorovodoničnu (HCl) i sulfatnu kiselinu (H_2SO_4). Kao slabe možemo spomenuti: fosfatnu (H_3PO_4) i sulfitnu (H_2SO_3), a kao vrlo slabe: sumporvodoničnu (H_2S), cijanidnu (HCN) i bornu kiselinu (H_3BO_3). Podjela baza prema jačini se takođe može uraditi prema stepenu disocijacije. Na taj način kao jake baze prepoznajemo: natrijum hidroksid (NaOH), kalijum hidroksid (KOH) te kalcijum hidroksid (Ca(OH)_2) a kao slabe možemo spomenuti amonijum-hidroksid (NH_4OH).

Za jake kiseline i baze možemo reći da su to supstance koje su u vodenim rastvorima praktično potpuno disosovane, odnosno njihov stepen protolitičke disocijacije ima maksimalnu vrijednost 1. Na ovaj način se koncentracija H^+ odnosno OH^- jona u rastvorima jakih kiselina odnosno baza može izračunati po izrazu:

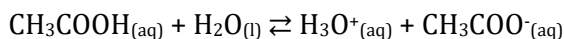
$$[\text{H}^+] = c$$

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

gdje je c – količinska koncentracija kiseline odnosno baze. To znači da je kod jakih kiselina i baza disocijacija potpuna, a koncentracija jona u rastvoru je jednaka stehiometrijskoj koncentraciji kiseline, odnosno baze u rastvoru.

Disocijacija jakih kiselina i baza je potpun i nepovratan proces, dok je reakcija slabih kiselina ili baza sa vodom, pri čemu dolazi do disocijacije, povratan proces. Kod ovih reakcija možemo primijeniti zakon o dejstvu masa,

odnosno možemo napisati konstantu ravnoteže kao i za bilo koju povratnu reakciju. Ako za primjer uzmemo reakciju disocijacije sirćetne kiseline prema napisanoj hemijskoj jednačini:



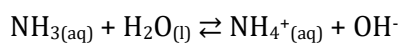
možemo zapisati konstantu ravnoteže:

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

Imajući u vidu da je koncentracija vode stalna i iznosi oko $55,5 \text{ mol dm}^{-3}$, mi možemo množenjem prethodnog izraza sa koncentracijom vode dobiti novi izraz, i novu konstantu koja nazivamo *konstanta disocijacije*:

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

Konstantu disocijacije obilježavamo kao: K_a – *konstanta disocijacije slabe kiseline* i K_b – *konstanta disocijacije slabe baze*. Prikazane koncentracije su ravnotežne tj. nalaze se u rastvoru u momentu uspostavljanja ravnoteže. Ukoliko posmatramo razblaženi vodeni rastvor amonijaka, povratnu reakciju molekule NH_3 sa vodom možemo predstaviti sljedećom hemijskom jednačinom:



konstanta disocijacije za ovu slabu bazu je:

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

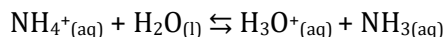
Hidroliza soli

Soli su jonska jedinjenja koja u svom sastavu imaju katjone i anjone. I katjoni i anjoni mogu stupiti u reakcije kiselinsko-bazne jonizacije sa vodom. Vodeni rastvori soli, prema tome, mogu biti kiseli, bazni ili neutralni, a zavisno od relativne kiselinsko-bazne jačine jona. Tako NaCl i KNO_3 pokazuju neutralnu,

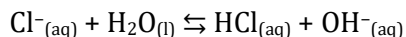
CH₃COONa i KCN baznu a NH₄Cl kiselu reakciju. Rastvaranje amonijum-hlorida u vodi vodi njegovoj disocijaciji:



Amonijum jon je konjugovana kiselina amonijaka koji je slaba baza. Amonijum jon će proći kiselu jonizaciju (kiselu hidrolizu):

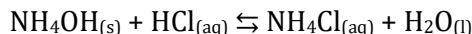


Hloridni jon je konjugovana baza hlorovodonične kiseline, te je njegoa reakcija bazne jonizacije (bazna hidrolize) predstavljena reakcijom:



Pošto je HCl jaka kiselina, hloridni joni ne podliježu primjetnoj hidrolizi. Dakle, rastvaranjem amonijum-hlorida u vodi se dobija rastvor katjonski slabe kiseline (NH₄⁺) i inertnih anjona (Cl⁻), što rezultuje kiselim rastvorom.

Hidroliza soli se dakle može posmatrati kao reakcija jona nastalih disocijacijom soli sa vodom. Takva reakcija se smatra suprotnom reakcijom reakciji neutralizacije.

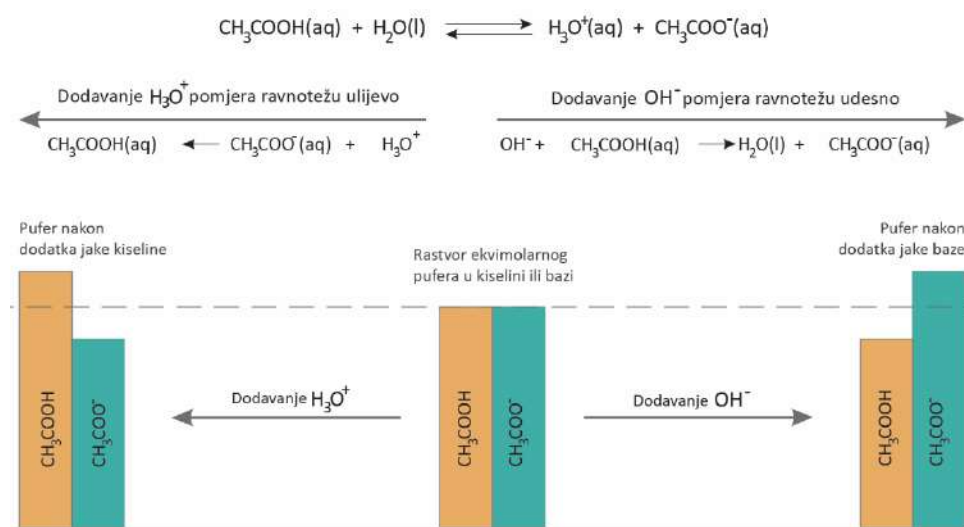


Soli koje nastaju neutralizacijom jake kiseline sa jakim bazom ne podliježu reakciji hidrolize. Rastvori ovakvih soli daju neutralnu reakciju. Sa druge strane, soli jake baze i slabe kiseline podliježu hidrolizi i rastvori ovakvih soli daju baznu reakciju. Rastvori soli jake kiseline i slabe baze daju kiselu reakciju. Soli slabih kiselina i slabih baza takođe podliježu reakciji hidrolize, a reakcija njihovih rastvora zavisi od vrijednosti konstanti disocijacije posmatrane kiseline i baze. Ako slaba kiselina jače disosuje od slabe baze, rastvor će reagovati slabo kiselo. Ista zakonitost vrijedi i obratno.

Puferi

Puferi su sistemi koji su sposobni da se odupru promjeni pH u rastvorima. Puferi imaju naročito važnu ulogu u održavanju pH-vrijednosti u biološkim sistemima. Mnoge tjelesne tečnosti su "puferovane", odnosno njihova pH-vrijednost se održava u dosta uskim granicama. Puferi se sastoje od slabe kiseline i njene soli ili od slabe baze i njene soli. Djelovanje pufera možemo predstaviti na primjeru smjese sirćetne kiseline i njene soli, natrijum-acetata,

koji se nalaze u istom rastvoru (acetatni pufer). Prisustvo potpuno disosovanog natrijum-acetata, kao soli koja sadrži zajednički (acetatni) jon, ograničava disocijaciju sirćetne kiseline. Kao rezultat, rastvor pufera može sadržavati visoke koncentracije nedisosovanih molekula sirćetne kiseline ali i visoke koncentracije anjona acetata. Acetatni pufer (Slika 25) će se odupirati promjeni pH prilikom dodavanja određenih količina jake baze ili jake kiseline. Kada se acetatnom puferu doda malo HCl (jaka kiselina), acetatni joni će reagovati sa viškom H^+ jona, što će rezultovati nastankom nedisosovane sirćetne kiseline CH_3COOH . Kada se ovom puferu doda NaOH (jaka baza) doći će do reakcije sa CH_3COOH i nastaće H_2O i CH_3COO^- . Dakle, bez obzira da li dodajemo jaku kiselinu ili bazu, ne dolazi do velike promjene koncentracije H^+ jona. Prisutna mala promjena koncentracija CH_3COOH i CH_3COO^- jona značajno ne utiče na pH rastvora.



Slika 25. Shematski prikaz mehanizma djelovanja acetatnog pufera

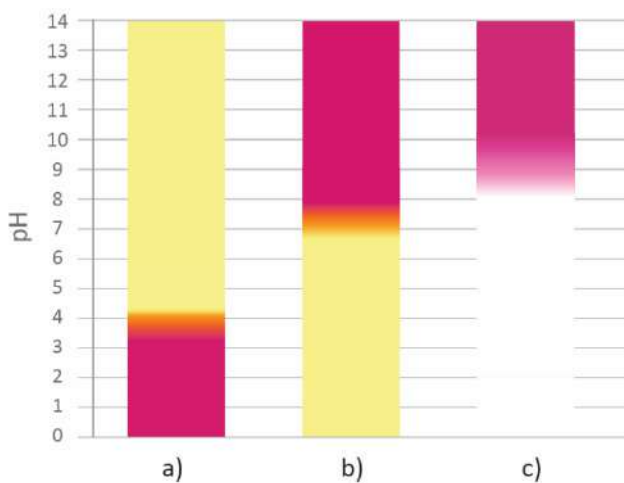
Puferi se mogu podijeliti na kisele i bazne, a ovdje ćemo spomenuti samo najvažnije uključujući: acetatni (CH_3COOH , CH_3COONa), karbonatni (NaHCO_3 , Na_2CO_3), amonijačni (NH_3 , NH_4Cl) i fosfatni (NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 / Na_2HPO_4 i Na_3PO_4).

Svaki pufer ima svoj kapacitet. *Kapacitet pufera* govori o sposobnosti pufera da se odupre promjeni pH pri dodatku određene količine jake baze ili kiseline. Kod ispitivanja bioloških sistema koristi se termin puferski indeks ili puferska vrijednost.

Kiselinsko-bazne titracije, indikatori i mjerenje pH

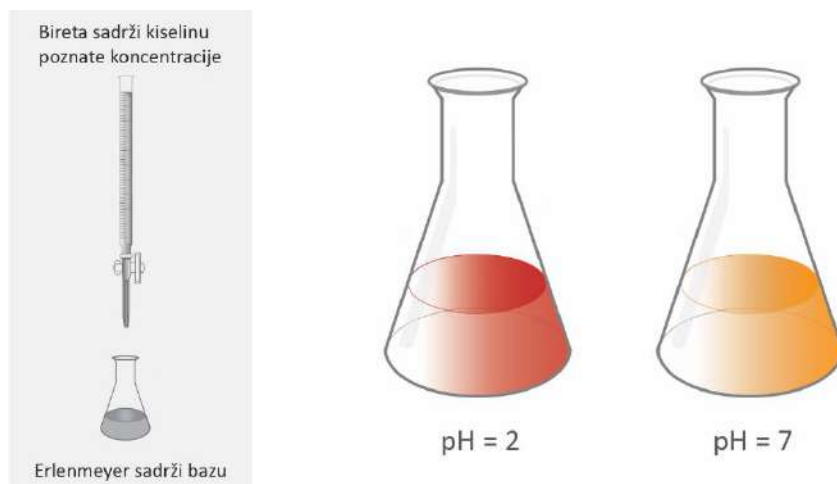
Od svih čula, čulo vida je za čovjeka možda najvažnije. Primjena *indikatora* upravo omogućava vrlo brz vizuelni uvid u kiselinsko-bazni status supstance, i to putem komponente (indikatora) osjetljive na promjenu pH vrijednosti. Kiselinsko-bazni indikatori su hemijski gledano slabe kiseline ili slabe baze. Nedisosovani oblik indikatora je različite boje od disosovanog. Interval

promjene boje indikatora je vezan ne za specifičnu koncentraciju vodonikovih jona, već za interval koncentracija, koji se naziva interval promjene boje (Slika 26).



Slika 26. Neki od često korištenih indikatora sa prikazanim bojama u zavisnosti od pH-vrijednosti: a) metil-oranž, b) fenol-crveno i c) fenolftalein

Primjena indikatora je takođe važna i kod laboratorijskog određivanja nepoznate koncentracije kiselina i baza, pri čemu se vrsta i tip indikatora biraju u skladu sa ispitivanim sistemom (Slika 27).



Slika 27. Shema acidimetrijskog određivanja (lijevo) uz prikazani interval promjene boje metil-oranža kao indikatora (desno)

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1. Ako je $\text{pH}=7$ (1, 12, 14), kolika je koncentracija H^+ jona?

Zadatak 2. Kolika je pH vrijednost rastvora dobijenog miješanjem 20 mL 0,07 M NaOH i 13 mL 0,09 M HCl?

Zadatak 3. Ako je u nekom rastvoru $c(\text{H}^+) = 0,014 \text{ mol dm}^{-3}$, kolika je pOH vrijednost?

Zadatak 4. Koliko je potrebno miligrama kalijum-hidroksida za neutralizaciju 40 mL rastvora azotne kiseline u kome je $\text{pH}=1$? (disocijacija je potpuna)

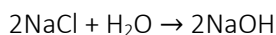
EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Rastvaranje natrijumove baze (NaOH) u vodi

Uvod: Natrijum-hidroksid (kaustična soda, NaOH) je bijela kristalna supstanca. Topi se na $318,4^\circ\text{C}$. Ima gustinu od $2,13 \text{ g cm}^{-3}$. Spada u vrlo higroskopne supstance. U vodi i alkoholu se lako rastvara sa oslobađanjem znatne količine toplote. Vodeni rastvor natrijum-hidroksida reaguje vrlo bazno. Na koži izaziva rane i vrlo je otrovan. Rastvor NaOH nagriza staklo, porculan, platinu, organske supstance i dr. Laboratorijski se dobija reakcijom natrijum-oksida sa vodom:



Industrijski se dobija elektrolizom zasićenog vodenog rastvora natrijum-hlorida NaCl:



Zadatak: Rastvoriti natrijum-hidroksid u vodi!

Materijal: NaOH u zrnima, voda.

Pribor: Epruveta, termometar.

Postupak: U epruvetu sipati malo vode. Staviti termometar u epruvetu i očitati temperaturu vode. Zatim u tu istu epruvetu sa vodom, pincetom ubaciti nekoliko zrna natrijum-hidroksida i posmatrati promjenu temperature rastvora natrijum-hidroksida.

Zapažanja i zaključci: Temperatura čiste vode je bila 15°C , a rastvora natrijum-hidroksida 34°C . Dakle, proces rastvaranja natrijum-hidroksida u vodi je egzotermna reakcija (oslobađa se toplota).

Pitanja i zadaci: Koja su svojstva natrijum-hidroksida? Da li se NaOH rastvara u vodi i kakva je to reakcija? Kako reaguje vodeni rastvor natrijum-hidroksida?

Eksperiment 2. Djelovanje natrijum hidroksida (NaOH) na tkaninu, biljke i meso

Zadatak: Ispitajte kako NaOH djeluje na tkanine biljke i meso!

Materijal: Koncentrovani rastvor NaOH, komadić platna, mesa i biljni materijal (list).

Pribor: Epruvete, stakleni štapić.

Postupak: U tri epruvete nasuti koncentrovani rastvor NaOH. U jednu epruvetu ubaciti komadić platna, u drugu komadić mesa, u treću list i ostaviti da stoji nekoliko minuta. Pomoću staklenog štapića izvaditi platno, meso i list iz epruveta i posmatrati promjene na njima.

Zapažanja i zaključci: Rastvor NaOH kao jaka baza rastvara neke organske supstance. Natrijum-hidroksid je nagrizao tkaninu i meso, a list je potamnio.

Pitanja i zadaci: Kako djeluje NaOH na organske supstance? Koliko mola ima u 5 g natrijum-hidroksida? $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$.

Eksperiment 3. Dobijanje ugljen dioksida (CO₂) i ugljične kiseline (H₂CO₃)

Zadatak: Proizvesti ugljen-dioksid i izvesti njegovu reakciju sa vodom!

Materijal: Krečnjak u komadićima, razblažena HCl, destilovana voda, plavi lakmus-papir.

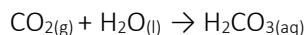
Pribor: Epruveta sa bočnim nastavkom, gumena cjevčica sa staklenom cijevi savijenom pod pravim uglom, stativ, epruveta, špiritna grijalica.

Uputstvo za rad: Epruvetu sa bočnim nastavkom spojiti pomoću gumene cjevčice, sa staklenom cijevi savijenom pod pravim uglom, pa je učvrstiti za stativ. U drugu epruvetu dodati oko 20 mL destilovane vode i ubaciti komadić plavog lakmus-papira i u nju uroniti savijenu cijev epruvete sa bočnim nastavkom. Kašičicu komadića krečnjaka (kalcijum-karbonat, CaCO₃) usuti u epruvetu sa bočnim nastavkom, dodati razblaženu hlorovodoničnu kiselinu (HCl) do polovine epruvete i potom epruvetu začepiti. Posmatrati pojave u jednoj i u drugoj epruveti.

Zapažanja i zaključci: U epruveti sa bočnim nastavkom smo iz kalcijum-karbonata (CaCO₃) pomoću razblažene hlorovodonične kiseline (HCl) dobili ugljen-dioksid (ugljenik(IV)-oksid, CO₂). Reakcija dobijanja CO₂ predstavljena je sljedećom hemijskom jednačinom:



U epruveti sa bočnim nastavkom miješanjem CaCO₃ i razblažene HCl nastaje rastvor soli kalcijum-hlorida, CaCl₂, bijele boje uz izdvajanje ugljen-dioksida, CO₂, koji preko savijene cijevi dolazi u epruvetu sa destilovanom vodom. Čim CO₂ dospije u destilovanu vodu plavi lakmus-papir poprima crvenu boju, jer dolazi do građenja ugljene kiseline (karbonatna kiselina, H₂CO₃). Crvena boja lakmus-papira je dokaz da CO₂ spada u grupu kiselih oksida. To su oksidi nemetala koji u reakciji sa vodom grade kiseline što možemo predstaviti hemijskom reakcijom:



Kiseli oksidi su oksidi koji u reakcijama sa bazama daju odgovarajuće soli i vodu. CO_2 je bezbojan gas, ne podržava gorenje i kod ljudi i životinja izaziva gušenje, posebno u pećinama i bunarima. Razlog gušenja je to što je CO_2 teži od vazduha, te gušenje nastupa zbog smanjenja količine prisutnog kiseonika. U ovom ogledu se kao indikator umjesto lakmus-papira može koristiti metiloranž koji pri nastajanju H_2CO_3 mijenja boju iz žute u crvenu.

Pitanja i zadaci: Šta nastaje reakcijom između CaCO_3 i HCl ? Kakav je CO_2 gas? Šta nastaje reakcijom između CO_2 i H_2O ? Kakav rastvor nastaje? Šta se dešava sa lakmus-papirom i zbog čega?

Eksperiment 4. Djelovanje koncentrovane sumporne kiseline (H_2SO_4) na drvo, pamuk i meso

Zadatak: Napraviti razblaženi rastvor sumporne kiseline.

Materijal: Koncentrovana sumporna kiselina, destilovana voda.

Pribor: Epruveta od vatrostalnog stakla, stalak za tri epruvete, kapaljka, termometar sa živom od $-10\text{ }^\circ\text{C}$ do $+150\text{ }^\circ\text{C}$.

Uputstvo za rad: U epruvetu od vatrostalnog stakla nasuti oko 5 mL vode. Termometrom izmjerite temperaturu vode u epruveti, a zatim kapaljkom, lagano, dodajte oko 2 mL koncentrovane H_2SO_4 u tu vodu, uz istovremeno miješanje termometrom. Pratite promjenu temperature vode.

Zapažanja i zaključci: Prilikom dodavanja koncentrovane H_2SO_4 u vodu dolazi do povećanja temperature. Znači da je reakcija razblaživanja koncentrovane H_2SO_4 egzotermna.

Zadatak: Ispitati djelovanje koncentrovane H_2SO_4 na drvo, pamuk i meso.

Materijal: Koncentrovana H_2SO_4 , komadić drveta, list, komadić mesa.

Pribor: 3 čaše, pipeta.

Uputstvo za rad: U čaše staviti komadić drveta, list i komadić mesa, a zatim pipetom dodati koncentrovanu H_2SO_4 . Sačekati nekoliko minuta, a zatim posmatrati promjene koje se dešavaju.

Zapažanja i zaključci: Koncentrovana H_2SO_4 je izazvala vidljive promjene na mesu i ugljenisala list i drvo. Pri upotrebi H_2SO_4 treba biti veoma pažljiv.

Pitanja: Šta se dešava kada koncentrovanu H_2SO_4 miješamo sa vodom, i kako to radimo? Kakva je reakcija razblaživanja koncentrovane H_2SO_4 ? Kako koncentrovana H_2SO_4 djeluje na drvo, list i meso?

Eksperiment 5. Dehidratacija šećera sumpornom kiselinom

Zadatak: Izvršiti dehidrataciju šećera sumpornom kiselinom.

Materijal: Konzumni šećer, koncentrovana sumporna kiselina.

Pribor: Čaša, pipeta.

Uputstvo za rad: Mala laboratorijska čaša se do četvrtine svoje zapremine ispuni šećerom, a zatim se pažljivo sipa oko 10 mL koncentrovane sumporne kiseline. Reakcija je burna.

Zapažanja i zaključci: Sumporna kiselina se zbog svojih specifičnih osobina mnogo upotrebljava u praksi. Prije svega kao kiselina, ali i oksidaciono i dehidrataciono sredstvo. Čista sumporna kiselina pokazuje veliku sklonost da za sebe veže vodu, a tokom reakcije hidratacije se oslobađa velika količina toplote. Zbog egzotermnosti hidratacije kiseline, voda se ne smije dodavati u kiselinu, već obrnuto. Ovo pravilo je u laboratorijskim priručnicima poznato kao VUK. Svojstvo sumporne kiseline da veže vodu je toliko izraženo da ona oduzima vodu i mnogim drugim organskim supstancama koje sadrže vodonik i kiseonik.

Pitanja: Šta se dešava u reakciji šećera sa koncentrovanom H_2SO_4 ? Kakvo je sredstvo H_2SO_4 ? Šta znači pravilo VUK? Kako H_2SO_4 djeluje na organska jedinjenja?

Eksperiment 6. Ispitivanje svojstava natrijum-vodonik-karbonata

Zadatak: Provjeriti reakciju rastvora $NaHCO_3$ i utvrditi da li reaguje kiselo, bazno ili neutralno.

Materijal: $NaHCO_3$, destilovana voda, fenolftalein.

Pribor: Epruveta, stalak za epruvete, kapaljka.

Uputstvo za rad: U epruvetu sipati 5 mL destilovane vode. Dodati na vrhu kašičice $NaHCO_3$ pa promućkati i dodati 2-3 kapi fenolftaleina.

Zaključak: Dodatkom fenolftaleina u rastvor natrijum-vodonik-karbonata došlo je do promjene boje rastvora, koji se obojio u ružičasto. Fenolftalein je indikator odnosno pokazatelj pH vrijednosti rastvora. Natrijum-vodonik-karbonat, $NaHCO_3$, reaguje bazno i kao takav se može upotrijebiti za neutralizaciju viška kiseline u želucu.

Pitanja i zadaci: Da li $NaHCO_3$ reaguje bazno ili kiselo? Zbog čega se $NaHCO_3$ koristi za neutralizaciju viška kiseline u želucu? Šta je fenolftalein i za šta se koristi? Napišite reakciju neutralizacije.

Eksperiment 7. Određivanje sadržaja vitamina C u tableti kiselinsko-baznom titracijom

Pribor: Vaga, Erlenmajerova tikvica, staklena čaša 250 mL, bireta 25 ili 50 mL, avan sa tučkom.

Hemikalije: Vitamin C (jedna tableta), rastvor NaOH ($c = 0,1\text{ M}$), rastvor fenolftaleina.

Uputstvo za rad: Tabletu vitamina C usitniti u avanu i potopiti u 25 mL destilovane vode u Erlenmajerovoj tikvici od 250 mL. Dodati fenolftalein kao indikator. Pripremljeni rastvor titrirati rastvorom NaOH do pojave ružičaste boje.

Zapažanja i zaključci: Tableta vitamina C uglavnom se sastoji od askorbinske kiseline i sredstava za vezanje. Askorbinska kiselina reaguje kao jednoprotionska kiselina. Molarna masa askorbinske kiseline je: $M(\text{ask.kis.}) = 176,13\text{ g mol}^{-1}$.

Pitanja i zadaci: Kolika je molarna masa askorbinske kiseline? Kolike su dnevne potrebe vitamina C? Da li je vitamin C rastvorljiv u vodi?

Eksperiment 8. Sok crvenog kupusa kao indikator za kiseline i baze

Pribor: Plastična posuda, cjedilo, renda, stakleni štapić, stalak za epruvete, epruvete.

Hemikalije: Sok limuna, NaHCO_3 , sredstvo za čišćenje.

Postupak: Izribati pola manje glavice crvenog kupusa. Na izribani kupus dodati 200 mL vode i sve dobro promiješati. Kupus procijediti kroz cjedilo. U jednoj epruveti pomiješati sok crvenog kupusa sa sokom limuna, u drugoj sa sodom-bikarbonom (NaHCO_3), a u trećoj sa sredstvom za čišćenje (pr. Vim). Sok crvenog kupusa može poslužiti kao indikator. Njegova je boja ljubičasta, a zavisno o kiselosti ili baznosti rastvora mijenja boju prema prikazanom:

Kiselo	Neutralno	Bazno
Crveno	Ljubičasto	Plavo
Ružičasto	Plavo	Zeleno

Zaključak: Sok crvenog kupusa je prirodni indikator koji u kiseloj sredini daje crveno obojenje, u baznoj sredini daje plavo do plavo-zeleno obojenje. Ljubičasto obojenje će dati u neutralnoj sredini.

Pitanja zadaci: Šta je indikator? Kako se indikator (u ovom slučaju sok crvenog kupusa) ponaša u kiseloj, baznoj i neutralnoj sredini?

Elektrohemija

Kod *elektrohemijskih reakcija* se procesi oksidacije i redukcije odvijaju u fizički odvojenim prostorima (polućelijama) koji su međusobno povezani provodnikom (npr. žica). Sistem sastavljen od polućelija naziva se *elektrohemijska ćelija*. Razlikujemo dva tipa elektrohemijskih ćelija, i to:

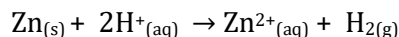
- galvanske
- elektrolitičke

U *galvanskoj ćeliji* dešavaju se spontani redoks procesi koji rezultuju u kontinuiranom toku elektrona kroz provodnik pri čemu se hemijska energija pretvara u električnu.

U *elektrolitičkoj ćeliji* dešavaju se redoks reakcije pod uticajem spoljašnjeg izvora električne struje, što rezultuje prevođenjem električne energije u hemijsku. U ovom tipu ćelija omogućeno je vršenje nespontanih redoks reakcija.

Oksido-redukzione reakcije

Reakcije u kojima dolazi do prenosa elektrona sa jednog atoma (molekula ili jona) na drugi atom (molekul ili jon) se nazivaju oksido-redukzione ili *redoks* reakcije. Može se reći i da su oksido-redukzione reakcije one kod kojih dolazi do promjene oksidacionog stanja učesnika u reakciji. *Oksidaciono stanje* ili oksidacioni broj je naelektrisanje koji bi atom imao ukoliko bi svi elektroni u svim prisutnim vezama pripadali elementu veće elektronegativnosti. Kao dobar primjer oksido-redukzione reakcije može se spomenuti rastvaranje elementarnog cinka u kiselini:



U ovoj reakciji Zn je iz oksidacionog stanja 0 prešao u oksidaciono stanje +2. On je dakle otpustio dva elektrona. Proces otpuštanja elektrona se naziva *oksidacija*. Vodonik je iz oksidacionog stanja +1 prešao u oksidaciono stanje 0. On je dakle primio elektron. Proces primanja elektrona se naziva *redukcija*. Jasno je da se oksidacija i redukcija dešavaju istovremeno, pa zato govorimo o redoks reakcijama.

Da bi oksido-redukciona reakcija bila moguća u njoj moraju učestvovati i oksidaciono i redukciono sredstvo. Oksidaciono sredstvo je supstanca (atom, jon ili molekul) koja prima elektrone (H^+ u reakciji iznad), i tokom reakcije oksidaciono sredstvo se redukuje. Redukciono sredstvo je supstanca (atom, jon ili molekul) koja otpušta elektrone (Zn u reakciji iznad), i tokom reakcije redukciono sredstvo se oksiduje.

Redoks reakcije moraju biti izjednačene u smislu broja elektrona koji se otpušta i prima. To znači da broj elektrona koje primi oksidaciono sredstvo mora biti jednak broju elektrona koje otpusti redukciono sredstvo. Prvi korak u navedenom procesu jeste definisanje oksidacionih brojeva svakog pojedinačnog atoma reaktanata i proizvoda reakcije. Prilikom određivanja oksidacionih brojeva trebaju se pratiti sljedeća pravila:

1. Oksidacioni broj atoma u elementarnom stanju je nula ($Zn_{(s)}$, $Ca_{(s)}$, $Cl_{2(g)}$, $O_{2(g)}$).
2. Oksidacioni broj monoatomskega jona je jednak naelektrisanju datog jona ($H^+ - (+1)$, $Cl^- - (-1)$, $Mg^{2+} - (+2)$).
3. Zbir oksidacionih brojeva svih atoma u okviru neutralne molekule mora biti nula (Zbir oksidacionih brojeva svih atoma u okviru molekulskog jona uvijek mora biti jednak naelektrisanju jona)

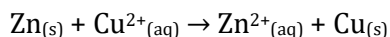
$$H_2SO_4 - H_2^{+1} S^{+6} O_4^{-2} = 2 \cdot (+1) + 1 \cdot (+6) + 4 \cdot (-2) = 0$$

4. Metali koji su vezani za nemetale imaju pozitivne oksidacione brojeve.
5. Nemetali koji su vezani za metale imaju negativne oksidacione brojeve.
6. Kiseonik ima oksidacioni broj (-2) osim: kao elementarni kiseonik (0), u peroksidima (-1) i u superoksidima (-1/2). U jedinjenima sa fluorom kiseonik ima pozitivan oksidacioni broj.
7. Vodonik ima oksidacioni broj (+1) kada je vezan za nemetal i (-1) kada je vezan za metal.
8. Fluor ima oksidacioni broj (-1). Ostali halogeni elementi imaju oksidacioni broj (-1) u binarnim jedinjenima, osim sa kiseonikom ili sa elektronegativnijim halogenim elementom (kada su pozitivni).

Nakon određivanja oksidacionih brojeva atoma dalje se radi na izdvajanju atoma koji mijenjaju svoj oksidacioni broj tokom reakcije.

Galvanske ćelije

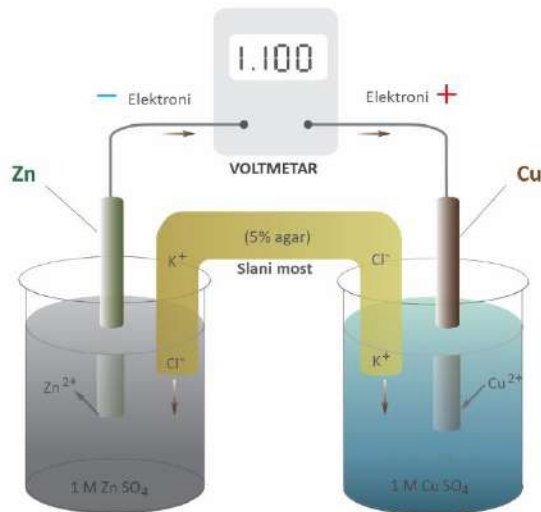
Reakcije koje se dešavaju u galvanskim ćelijama su spontane. Jedna od tih spontanijh reakcija se odvija između elementarnog cinka i bakra, kada se cink unese u rastvor soli bakra:



Ova reakcija se takođe može izvesti i ako se prostor u kome se dešava oksidacija razdvoji od prostora u kome se dešava redukcija. Procesi se mogu jednostavno razdvojiti tako da se u sud sa rastvorom neke soli cinka (ZnSO_4) uroni pločica elementarnog cinka (Zn), a u sud sa rastvorom neke soli bakra (CuSO_4) uroni pločica elementarnog bakra (Cu) (Slika 28). Atomi cinka imaju izraženu tendenciju da otpuštaju elektrone pa će se sa površine pločice cinka odvajati Zn^{2+} joni. Joni će prelaziti u rastvor, a elektroni će ostajati na pločici. Zbog povećane koncentracije Zn^{2+} jona rastvor će se naelektrirati pozitivno, dok će pločica cinka biti naelektrirana negativno. Između pločice i rastvora postoji razlika potencijala. U drugom sudu će se pločica bakra naelektrirati pozitivno jer elektroni sa nje prelaze na Cu^{2+} jone iz rastvora usljed čega dolazi do izdvajanja elementarnog bakra. Rastvor će se naelektrirati negativno kao posljedica umanjavanja koncentracije Cu^{2+} jona. Oba navedena metala skupa sa elektrolitom koji sadrži odgovarajuće jone posmatranog metala predstavlja jednu polovinu galvanske ćelije ili jednu *elektrohemijsku polućeliju* koju bez obzira na sastav nazivamo *elektroda*.

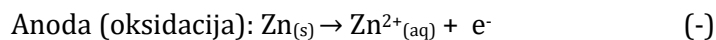
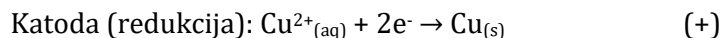
Galvanski članak u kome su elektrode građene od cinka i bakra se naziva Danijelov galvanski članak po britanskom hemičaru Džon Frederiku Danijelu (John Frederic Daniell). Ovaj članak predstavljen 1836. godine tokom rada daje stalnu struju. U njemu su elektrode od cinka (anoda) i bakra (katoda) a rastvor je sulfatno kiseli. Svaka od elektroda je uronjena u rastvor svojih jona, a dva rastvora međusobno odvaja glinena porozna pregrada. Proces koji se odvija u članku je redukcija Cu^{2+} jona i oksidacija cinka u Zn^{2+} , uz rezultirajući potencijal galvanske ćelije (elektromotornu silu) od 1,100 V. Danijelov galvanski članak je predstavljao veliki korak u razvoju baterija.

Potencijal koji se uspostavlja između jona u rastvoru i metala predstavlja tendenciju primanja ili otpuštanja elektrona i naziva se *elektrodni potencijal*. Ako se gore spomenute pločice cinka i bakra spoje žicom kroz nju će poteći struja elektrona od Zn prema Cu.



Slika 28. Shema galvanske ćelije (Danijelov članak)

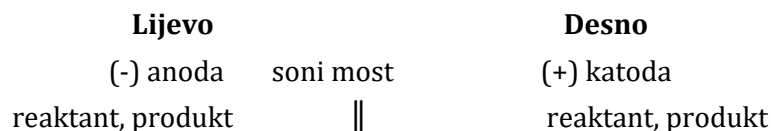
U navedenom elektrohemijском sistemu Cu je katoda a Zn je anoda. *Katoda* je elektroda na kojoj se odvija redukcija, a *anoda* elektroda na kojoj se odvija oksidacija. Polureakcije se mogu i zapisati:



Kako bi se reakcija neprekidno odvijala rastvori elektrohemijских polućelija je neophodno spojiti sonim (elektrolitičkim) mostom. *Soni most* je cjevčica u obliku slova U koja sadrži (obično u formi gela) koncentrovan rastvor nekog inertnog elektrolita (KCl), koji hemijski ne reaguje sa komponentama polućelija. Inertni elektrolit u sonom mostu služi za održavanje električne ravnoteže u rastvorima koje povezuje. U gore navedenom primjeru, ukoliko je elektrolit u sonom mostu KCl, doći će do migracije katjona (K^{+}) jona u polućeliju gdje se nalazi katoda jer rastvor nakon redukcije Cu^{2+} jona sadrži višak negativnog naelektrisanja. Anjoni (Cl^{-}) iz sonog mosta migriraju u rastvor u kome se nalazi anoda jer rastvor sadrži višak pozitivnog naelektrisanja zbog odvajanja Zn^{2+} jona sa pločice cinka.

U posmatranom sistemu koji nazivamo galvanska ćelija, spontana reakcija oksido-redukcije rezultuje kontinuiranim tokom elektrona kroz provodnik. Sveukupno gledano hemijska energija se pretvara u električnu.

Hemizam galvanske ćelije šematski prikazujemo *ćelijskim dijagramom*. Pri tome je dogovorom utvrđeno da se anoda piše sa lijeve a katoda sa desne strane:



Za gore navedeni elektrohemijski sistem (Danijelov galvanski članak) ćelijski dijagram zapisujemo na sljedeći način:



| jedna uspravna crta označava granicu između dvije faze (čvrsto/tečno)

|| dvije uspravne crte označavaju soni most

Potencijal galvanske ćelije i Nernstova jednačina

Kao rezultat potencijalne razlike između polućelija (elektroda) u galvanskoj ćeliji kroz provodnik prolazi električna struja. *Potencijal galvanske ćelije* ($E_{\text{ćelije}}$) se definiše kao razlika elektrodnih potencijala katode i anode:

$$E_{\text{ćelije}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}} = E_{+} - E_{-} = E_{\text{desno}} - E_{\text{lijevo}}$$

Potencijal galvanske ćelije se izražava u voltima i mjeri se voltmetrom. Potencijal galvanske ćelije se ranije nazivao elektromotorna sila, EMS.

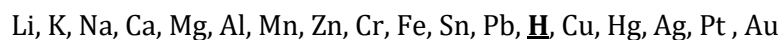
Apsolutnu vrijednost pojedinačnog elektrodnog potencijala je nemoguće izmjeriti. Ono što je moguće izmjeriti je relativna vrijednost elektrodnog potencijala odnosno razlika potencijala polućelija pri čemu se kao elektroda za poređenje uzima standardna vodonikova elektroda (SHE). *Standardna vodonikova elektroda* se sastoji od pločice platine obložene prahom platine (katalizator), uronjene u rastvor kiseline u kome je aktivitet H^{+} jona 1 ($a(\text{H}^{+}) = 1$), i kroz koji prolazi gas H_2 pod pritiskom od 1 atm (101 325 Pa), na temperaturi od 25 °C. Po dogovoru potencijal standardne vodonikove elektrode je 0.

Sada je moguće definisati i *standardni elektrodni potencijal* (E°) kao potencijal neke polućelije (elektrode) izmjeren u odnosu na SHE, na temperaturi od 25 °C, pri čemu je aktivitet svih učesnika u elektrodnom procesu 1 (za gasove pri pritisku od 1 atm). Uvođenjem SHE postalo je moguće odrediti i sistematizovati standardne elektrodne potencijale u gotovo svim elektrohemijskim reakcijama, što je za odabrane polureakcije i navedeno u tabeli (Tabela 13). Predznak "+" ili "-" određen je naelektrisanjem posmatrane elektrode koju ona ima kada je povezana (spregnuta) sa SHE u galvanskoj ćeliji. Na osnovu poznatih vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala sada je vrlo jednostavno izračunati potencijal na slici (Slika 28) predstavljene Danijelove galvanske ćelije. Za posmatranu ćeliju $E_{\text{ćelije}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$.

Tabela 13. Standardni elektrodni potencijali nekih elektroda

Elektrodna reakcija (polureakcija)	E° /V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2,93
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,37
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,66
$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,35
$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}_{(\text{s})}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,25
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,04
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0,00
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87

Ukoliko se iz tabele standardnih elektrodnih potencijala izdvoje metali dobija se *naponski niz metala (Voltin niz)*. Naponski niz omogućava predviđanje položaja ravnoteže, tj. govori o tome koji element lakše daje ili prima elektrone. Niz počinje sa najjačim redukcionim sredstvima (alkalnim metalima) a završava se sa najmanje reaktivnim metalima, odnosno najslabijim redukcionim sredstvima (plemenitim metalima):



Izabrani metal u ovom nizu može da "istisne" sve one metale iz rastvora njihovih soli koji se nalaze desno od njega. Svi metali koji se u naponskom nizu nalaze lijevo od vodonika mogu da ga "istisnu" iz rastvora kiselina. Metali koji se u naponskom nizu nalaze desno od vodonika to ne mogu čak i ako se rastvaraju (ili reaguju) sa datom kiselinom. Razlog zašto se neki metali poput Al, Fe, Cr ne rastvaraju u koncentrovanoj HNO_3 ili koncentrovanoj H_2SO_4 je njihova pasivizacija (stvaranje zaštitnog sloja koji štiti metal od daljnjeg djelovanja kiseline). Ukoliko se metali nalaze više na lijevoj strani ovog niza, to su oni hemijski reaktivniji. Tako su kalijum i natrijum jako reaktivni i ponašaju se kao jaka redukciona sredstva. Sa druge strane, metali koji se nelaze na desnom kraju niza se vrlo teško oksiduju, i nereaktivni su. Iz tog razloga se srebro, zlato i platina nazivaju još i plemenitim metalima.

Standardni elektrodni potencijali se između ostalog koriste za: predviđanje jačine oksidacionih i redukcionih sposobnosti hemijskih vrsta, definisanje smjera hemijskih redoks reakcija te za izračunavanje standardnog potencijala galvanske ćelije. Tako je poznato da se sa povećanjem vrijednosti E° povećava oksidaciona sposobnost oksidovanog oblika redoks para dok se u isto vrijeme sa smanjenjem vrijednosti E° povećava redukciona sposobnost redukovanog oblika redoks para. Oksidovani oblik redoks para sa većim standardnim elektrodnom potencijalom E° reaguje sa redukovanim oblikom redoks para sa manjim E° .

Vrijednost standardnog elektrodnog potencijala (E°) je definisana pod *standardnim uslovima* ($t=25\text{ }^\circ\text{C}$; $a=1$; $p=101325\text{ Pa}$ ili 1 atm). Međutim, u realnim uslovima (koji mogu biti različiti od standardnih) vrijednost elektrodnog potencijala (E) će biti različita od E° . Vrijednost elektrodnog potencijal tako zavisi od: prirode polućelije (izraženo kroz E°), temperature i koncentracije. Jednačina koja opisuje zavisnost elektrodnog potencijala od temperature i koncentracije supstanci koje učestvuju u elektrodnom procesu naziva se *Nernstova jednačina*. Za reakciju:



Jednačina ima oblik:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ - \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Red}}^B}{a_{\text{Ox}}^A}$$

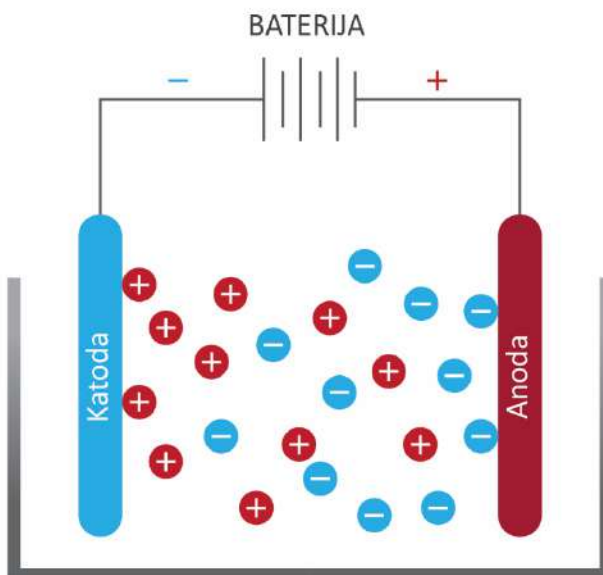
Gdje je: $E_{\text{Ox/Red}}$ – elektrodni potencijal (V), R – gasna konstanta ($8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), n – broj elektrona uključenih u polureakciju, T – apsolutna temperatura (K), F – Faradejeva konstanta (96487 C mol^{-1}), A i B – stehiometrijski koeficijenti i a – aktiviteti supstanci. Kod razblaženih rastvora aktiviteti supstanci se mogu zamijeniti koncentracijama pa tako za temperaturu od $25\text{ }^\circ\text{C}$ Nernstova jednačina ima oblik:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}^B}{a_{\text{Ox}}^A}$$

Elektrolitičke ćelije

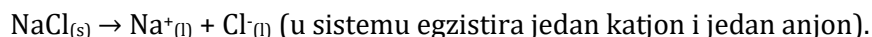
Elektroliza je elektrohemijski proces razlaganja elektrolita na elektrodama dovođenjem električne energije spolja. U procesu elektrolize električna energija se pretvara u hemijsku energiju. Elektroliza se izvodi tako što se u rastvor ili rastop elektrolita urone elektrode koje se provodnikom povezuju sa izvorom jednosmjerne struje (baterija). Elektroda povezana za negativan pol izvora struje je katoda, a elektroda povezana za pozitivan pol je anoda. Na anodi se dešava oksidacija, a na katodi redukcija. Moramo primjetiti da je naelektrisanje elektroda suprotno kod galvanskih i elektrolitičkih ćelija, ali su

procesi oksidacije tj. redukcije na njima isti. Shema elektrolitičke ćelije je prikazana na slici 29.

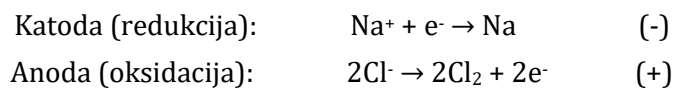


Slika 29. Shema elektrolitičke ćelije

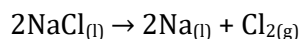
Joni elektrolita se kreću prema suprotno naelektrisanim elektrodama. Anjoni koji su negativno naelektrisani se kreću prema anodi i predaju joj elektrone. Otpuštanjem elektrona anjoni postaju neutralni atomi. Negativno naelektrisana katoda predaje elektrone pozitivno naelektrisanim katjonima koji se time redukuju pri čemu nastaju neutralni atomi. Na elektrodama se dakle, odvijaju oksido-redukциони procesi koji dovode do formiranja novih supstanci. Jedan od primjera elektrolize jeste elektroliza rastopa NaCl:



Reakcije na elektrodama su:



Ukupna reakcija ćelije se prikazuje kao zbir katodne i anodne reakcije (vodeći računa o tome da broj primljenih elektrona mora biti jednak broju otpuštenih elektrona):



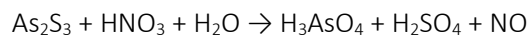
Do elektrolize će doći samo ukoliko elektrode imaju određen napon. Napon zavisi od:

- vrste elektrolita,
- koncentracije i
- vrste elektroda.

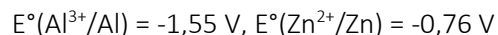
Upotreba elektrolize je značajna, posebno u pojedinim industrijskim postrojenjima. Elektroliza se koristi za dobijanje alkalnih i zemno-alkalnih metala iz rastopa njihovih soli, aluminijuma iz rastopa Al_2O_3 , metalnog cinka, čistog vodonika i hlora te za prečišćavanje sirovog bakra (rafinacija). Elektrolizovana voda je jedna od najčistijih voda koja se koristi u zdravstvu i stomatologiji. Kiseonik se takođe može dobiti kao produkt elektrolize vode što je od posebne važnosti za astronaute.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1. Odredi koeficijente u sljedećoj redoks reakciji:

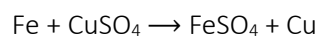
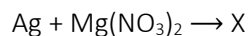
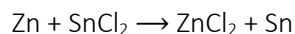
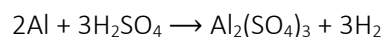


Zadatak 2. Formiraj galvanski članak od aluminijum i cink elektrode uzimajući u obzir njihove standardne potencijale i procese koji se spontano trebaju odvijati na anodi i katodi! Izračunaj elektrodni potencijal galvanske ćelije!

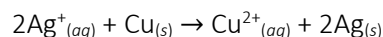
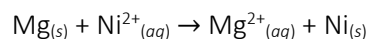


Zadatak 3. Objasni funkciju sonog mosta kod Danijelovog galvanskog članka! Koji procesi se kod galvanskih članaka odvijaju na anodi, a koji na katodi? Kako je naelektrisana anoda a kako katoda kod galvanskih članaka?

Zadatak 4. Doprši reakcije koje su u stvarnosti moguće:



Zadatak 5. Napiši ćelijske dijagrame za sljedeće reakcije:



EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Elektrohemijske reakcije istiskivanja

Pribor: Dvije staklene čaše od 100 mL, stakleni štapić, željezni esker, bakarna žica.

Hemikalije: Rastvor $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$, rastvor $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$.

Uputstvo za rad: Jednu čašu napuniti rastvorom bakar(II)-sulfata, a drugu rastvorom srebro-nitrata. Esker očistiti od eventualno prisutne hrđe i staviti u čašu sa rastvorom CuSO_4 . Očišćenu bakarnu žicu jednim krajem staviti oko staklenog štapića, a drugi kraj uroniti u rastvor AgNO_3 .

Zapažanja i zaključci: Na površini eksera se izdvaja elementarni bakar, a na bakarnoj žici se izdvajaju malene "pahuljice" srebra.

Pitanja i zadaci: Šta se izdvaja na ekseru a šta na bakarnoj žici? Izračunati molarne mase bakar-sulfata i srebro-nitrata!

Eksperiment 2. Limun baterija

Pribor: Limun, pločica od cinka, pločica od bakra, LED sijalica, voltmetar, krokodilske štikaljke.

Hemikalije: /

Uputstvo za rad: Limun stisnuti sa svih strana tako da omekša. Umetnuti pločicu od cinka u limun. Sa druge strane limuna umetnuti bakarnu pločicu. Uz pomoć krokodilskih stezaljki povezati elektrode sa žicom, odnosno sa voltmetrom. Uz pomoć voltmetra izmjeriti napon dobijene baterije. Mjerenje ponoviti 3 puta sa 3 limuna i izračunati srednju vrijednost napona (saberite vrijednosti izmjerene u tri mjerenja i podijelite dobijeni broj sa 3. Ako se serijski poveže nekoliko limunova pokušajte osvijetliti LED sijalicu.

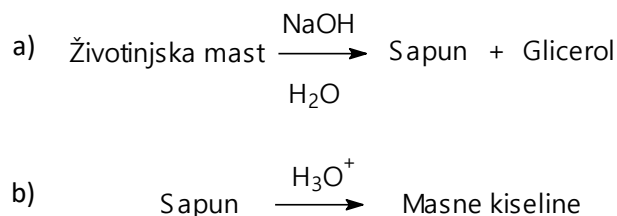
Zapažanja i zaključci: Elektrohemijske baterije se formiraju kada su dva metala uronjena u kiseli rastvor. Ako su metali spojeni žicom, kroz žice će poteći struja elektrona. U zavisnosti od toga koji metali su spregnuti i u kom voću napon će biti različit.

(Napomena: Eksperiment je moguće uraditi i sa drugim voćem i povrćem uključujući narandžu, kivi, krompir ili jabuku, a i sa drugim metalnim pločicama uključujući aluminijum ili recimo željezo)

Uvod u organsku hemiju

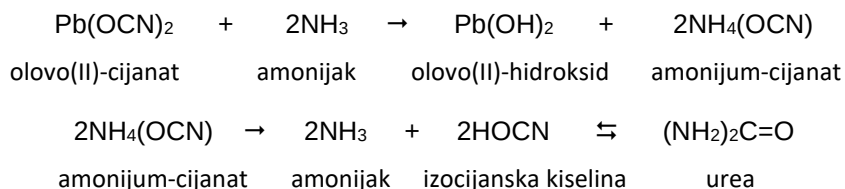
Organska hemija kao nauka pojavila se prije oko 200 godina. Krajem osamnaestog vijeka, supstance su već bile podijeljene na neorganske i organske. U to vrijeme, na početku istorije organske hemije, sva poznata neorganska jedinjenja dobijana su iz mineralnih izvora. S druge strane, poznate organske supstance uglavnom su bili materijali biljnog ili životinjskog porijekla u čvrstom stanju sa niskom temperaturom topljenja, čije izolovanje i prečišćavanje nije bilo nimalo jednostavno. Zbog manje stabilnosti organskih jedinjenja njihovo izučavanje u tadašnjim laboratorijama je bilo otežano, čime je uvjerenje da je za sintezu organskih jedinjenja neophodna „životna sila“ (lat. *vis vitalis*), bilo dodatno potkrepljeno, kroz doktrinu poznatu kao *vitalizam*.

Međutim, 1816. godine vitalistička teorija bila je ozbiljno uzdrmana kada je Michel Chevreul pronašao da se sapun, pripremljen reakcijom baze i životinjske masti, može razdvojiti na više različitih čistih organskih jedinjenja, koje je nazvao masnim kiselinama. To je bio prvi slučaj kada je jedna organska supstanca, mast, prevedena u druge, takođe organske supstance, masne kiseline i glicerol bez prisustva „životne sile“.

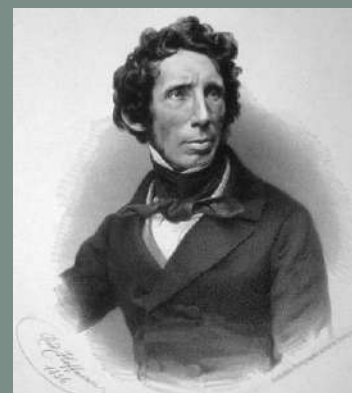


Slika 30. Reakcija saponifikacije (a) i kisela hidroliza sapuna (b)

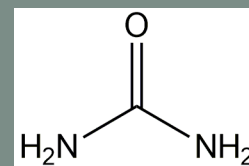
Godine 1828. Friedrich Wöhler je sintetisao organsko jedinjenje, ureu, iz neorganske polazne supstance i na taj način pokazao da se sinteza organskih jedinjenja može izvesti u laboratoriji bez polaznih materijala biološkog porijekla. Reakcijom olovo-cijanata sa amonijakom nastaje nestabilni amonijum-cijanat koji se raspada na izocijansku kiselinu i amonijak, koji u ravnotežnoj reakciji konačno, daju ureu. Wöhlerov eksperiment je u potpunosti pobio osnovna načela vitalizma.



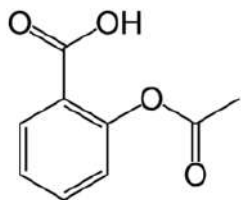
Slika 31. Sinteza uree iz olovo-cijanata dvostrukom reakcijom izmjene



Friedrich Wöhler (1800-1882) bio je njemački hemičar koji je prvi izolovao berilijum i itrijum u metalnom obliku. Proučavao je i jedinjenja silicijuma. Njegova sinteza uree iz amonijum-cijanata kao neorganskog prekursora smatra se početkom savremene organske hemije. Zajedno sa Justusom Liebigom u organsku hemiju je uveo koncept funkcionalne grupe.

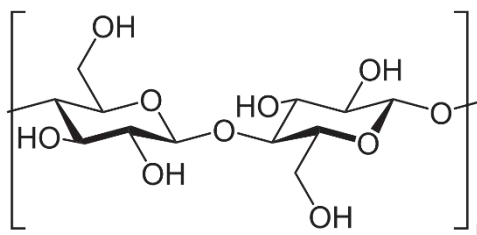


Strukturna formula uree



Strukturna formula aspirina

Proučavanje organskih jedinjenja i reakcija kojima ona podliježu daje odgovore na mnoga pitanja. Na primjer, kako različite supstance regulišu fiziološke procese u tijelu? Ili, zašto vas mišići bole nekoliko dana nakon fizičkih aktivnosti? Isto tako, specifična organska struktura odgovorna je za djelovanje aspirina, lijeka protiv glavobolje, kao i svih drugih lijekova. Poznavanje organske hemije daće vam odgovor kako izgara benzin u automobilskom rezervoaru ili po čemu se razlikuju pamuk, svila i poliestarska vlakna. Proučavanjem strukture može se dobiti odgovor koji molekuli su odgovorni za miris bijelog luka ili, na primjer, limuna. Primjer složenog organskog jedinjenja je celuloza (Slika 32). Celuloza je polisaharid izgrađen od nekoliko stotina do više hiljada hemijski povezanih molekula glukoze. U prirodi se u najčistijem obliku (> 90%) nalazi u pamuku, a koristi se za izradu papira, kartona, vlakana, modifikovanih polimera, lakova, u farmaciji i medicini, kao i za dobijanje glukoze i etanola.



Slika 32. Strukturna formula celuloze

Cilj izučavanja organske hemije je povezivanje strukture molekula sa reakcijama u kojima taj molekul može učestvovati. Reakcije u organskoj hemiji se odigravaju kroz tačno određen broj nedvosmisleno utvrđenih koraka reakcije, koje nazivamo mehanizmom. Kada je *mehanizam* neke *organske reakcije* poznat, moguće je stvarati nove molekule primjenjujući poznate koncepte i faze. Zbog toga se organski molekuli mogu klasifikovati u određene grupe na osnovu specifičnih atomskih grupa i hemijskih veza u njihovoj strukturi koje određuju njihovu hemijsku reaktivnost. Takve grupe atoma povezane na tačno određen način nazivaju se *funkcionalne grupe*. Dakle, predmet proučavanja organske hemije svodi se na proučavanje kako funkcionalne grupe određuju svojstva i reaktivnost organskih molekula.

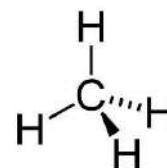
Otkriće i usavršavanje različitih organskih materija, kao što su benzin, lijekovi, pesticidi i polimeri u prošlom vijeku znatno su unaprijedili kvalitet života. Ipak, nekontrolisano odlaganje otpadnih organskih hemikalija dovelo je do zagađenja životne sredine, narušavajući zdravlje ljudi i ravnotežu u životinjskom i biljnom svijetu. Za stvaranje korisnih molekula i kontrolu njihovog djelovanja neophodno je poznavati njihova svojstva i razumjeti njihovu reaktivnost, čime se organska hemija u suštini i bavi.

Organska jedinjenja sadrže ugljenik i nekoliko drugih elementa, od kojih se najčešće pojavljuju vodonik, kiseonik i azot, a nešto manje su zastupljeni sumpor, fosfor i halogeni elementi. Poznate su i mnoge, „egzotičnije“, sintetičke organske supstance, koje sadrže gotovo sve elemente prisutne u prirodi, odnosno Periodnom sistemu elemenata.

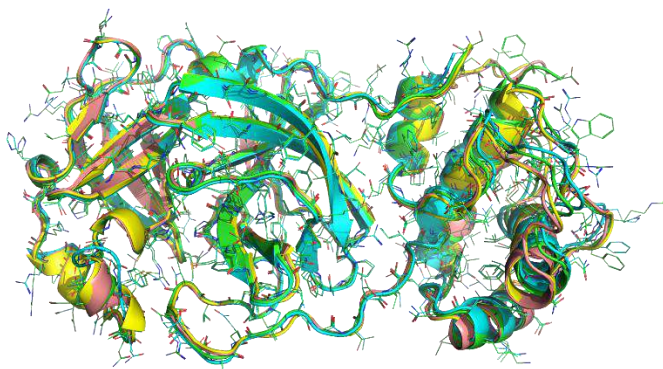
1 H Vodonik																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C Ugljenik	7 N Azot	8 O Kiseonik	9 F Fluor	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si Silicijum	15 P Fosfor	16 S Sumpor	17 Cl Hlor	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br Brom	36 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 Jod	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	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	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

Slika 33. Elementi koji ulaze u sastav organskih jedinjenja

Položaj ugljenika u Periodnom sistemu elemenata omogućava međusobno povezivanje dva i više atoma ugljenika i nastanak skoro neograničenog broja različitih jedinjenja, počevši od najjednostavnijeg organskog molekula - metana sa jednim C atomom, do kompleksnih struktura proteina i nukleinskih kiselina koje mogu sadržavati više od sto miliona atoma ugljenika.



Strukturna formula metana



Slika 34. 3D model proteina proteaze koronavirusa SARS-CoV-2 dobijen kombinacijom difrakcije X-zraka (žuto) i molekularnog modelovanja (ostale boje)

Istorijski razvoj organske hemije

Nakon Wöhlerovog otkrića, do sredine XIX vijeka organska hemija se ubrzano razvija čemu najviše doprinosi spoznaja o silama koje djeluju u molekulima i drže atome na okupu. August Kekulé i Archibald Couper 1858. godine, nezavisno jedan od drugog dolaze do zaključka da je ugljenik u organskim molekulima četvorovalentan, odnosno da u stabilnim jedinjenjima uvijek formira četiri veze prema atomima. Osim toga, Kekulé zaključuje da se atomi ugljenika mogu međusobno povezivati u lančane

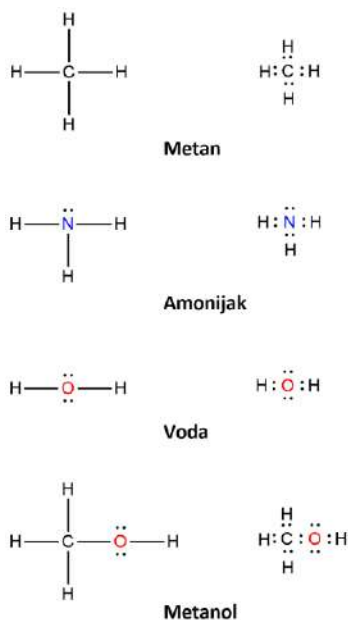
strukture, a zatim, 1865. godine, dopunjava ovu teoriju idejom o prstenastim ugljeničnim strukturama.

Ipak, ove teorije tek 1874. godine dopunjavaju Jacobus van't Hoff i Joseph Le Bel uvođenjem trodimenzionalne strukture molekula i revolucionarnim zaključkom da četiri veze koje ugljenik gradi nisu nasumično raspoređene, već imaju definisanu prostornu orijentaciju. Van't Hoff tada predlaže prostornu strukturu u kome se četiri vezana atoma nalaze u uglovima pravilnog tetraedra u čijem središtu se nalazi atom ugljenika (Slika 35).

Obratite pažnju na način kako se predstavlja trodimenzionalna struktura organskih molekula. Običnom punom linijom označavaju se veze koje se nalaze u ravni papira, pune klinaste crtice označavaju veze iznad ravni, dok se veze koje se nalaze ispod ravni papira označavaju isprekidanom linijom (običnom ili klinastom).



Slika 35. Trodimenzionalna struktura tetraedarskog ugljenikovog atoma

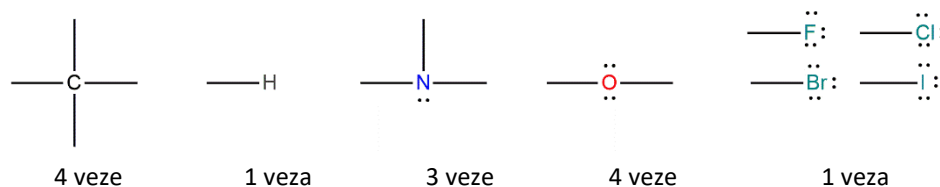


Razlog zbog kojeg atomi grade hemijske veze je relativno jednostavan i posljedica je dobijanja stabilnije strukture sa manjim sadržajem energije u odnosu na pojedinačne atome. Kada se formira hemijska veza, energija se, obično u obliku toplote, uvijek otpušta. Nasuprot tome, pri raskidanju hemijske veze potrebno je utrošiti energiju. Odgovor na pitanje kako se ovi procesi odvijaju znatno je složeniji i zahtijeva poznavanje elektronskih svojstava atoma i njihovih elektronskih konfiguracija, što je ranije razmatrano (Poglavlje III. Hemijska veza). Kako je već navedeno, građenje hemijske veze dijeljenjem zajedničkog elektronskog para, prvi je predložio G. N. Lewis, 1916. godine. Uspostavljanjem ovakvih, tzv. *kovalentnih veza* nastaje neutralna grupa povezanih atoma, odnosno *molekul*.

Kovalentne veze prikazuju se na dva uobičajena načina. U *Lewisovim* strukturama elektroni valentne elektronske ljuske atoma prikazuju se tačkama. Na taj način, vodonik ima jednu tačku, koja predstavlja njegov 1s elektron, ugljenik ima četiri tačke ($2s^2 2p^2$), kiseonik šest ($2s^2 2p^4$), azot pet ($2s^2 2p^3$) itd. Stabilna molekulaska struktura se uspostavlja kada se postigne konfiguracija najbližeg plemenitog gasa od osam elektrona za atome glavnih grupa, odnosno dva elektrona za vodonik. Jednostavnijim, *Kekuléovim* strukturama elektronski par veze se prikazuje crticom između dva atoma.

Valentni elektroni koji ne učestvuju u formiranju kovalentnih veza su *slobodni elektronski parovi*, odnosno *nevezivni elektroni*. Ako posmatramo, na primjer, trovalentni azot u molekulu kao što je amonijak, NH_3 , šest njegovih

valentnih elektrona je raspoređeno u tri kovalentne veze, dok su preostala dva elektrona nevezivni slobodni elektronski par (Slika 36).



Slika 36. Valentni elektroni uobičajenih atoma u organskim molekulima

Nevezivni elektroni se često izostavljaju iz strukturnih formula, iako je u hemijskim reakcijama njihovo prisustvo najčešće ključno.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Koje su najvjerojatnije formule sljedećih jedinjenja?

(a) CCl? **(b)** AlH? **(c)** CH?Cl₂ **(d)** SiF? **(e)** CH₃NH?

Zadatak 2.

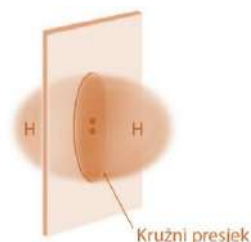
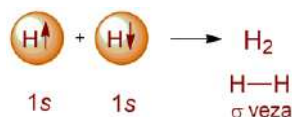
Napišite strukturne formule (sa crticama) sljedećih supstanci, prikazujući i sve nevezujuće elektrone:

(a) CHCl₃, hloroform **(b)** H₂S, vodonik-sulfid
(c) CH₃NH₂, metilamin **(d)** CH₃Li, metilitijum

Zadatak 3.

Zašto ne postoji organski molekul sa formulom C₂H₉?

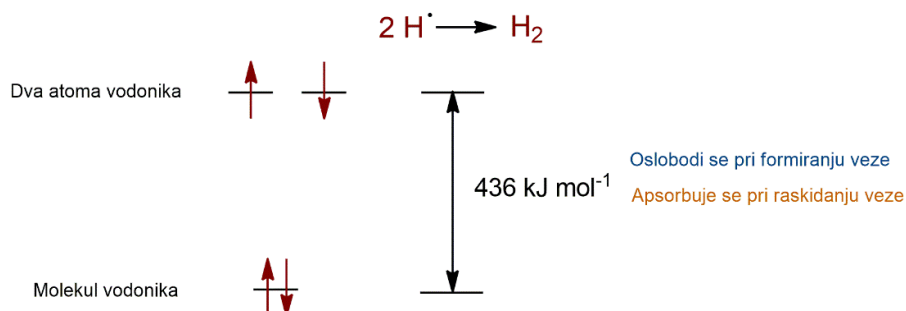
Struktura i veze u organskim molekulima



Za opisivanje kovalentne veze koriste se dva modela, teorija valentne veze i teorija molekulskih orbitala. Svaki od modela ima svoje prednosti i nedostatke, tako da hemičari koriste svaki od njih zavisno od potreba i okolnosti. Formiranje veza je već bilo razmatrano u okviru ove knjige tako da će ovdje biti dati samo kratak opis kao neophodan uvod za vezivanje u organskim molekulima.

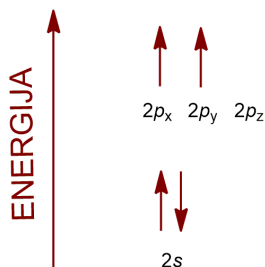
Teoriju valentne veze lakše je vizuelno predstaviti i zbog toga se nešto češće koristi, dok teorija molekulskih orbitala ima značajnu primjenu posebno kod opisivanja konjugovanih i aromatičnih sistema, kao i nekih nekih reakcionih mehanizama.

Prema teoriji valentne veze, kovalentna veza nastaje kada se dva atoma međusobno približe, tako da se djelimično popunjena atomska orbitala jednog atoma preklapa sa djelimično popunjenom orbitalom drugog atoma. Sparene elektrone u preklapljenim orbitalama oba jezgra privlače, što dovodi do povezivanja atoma. Na primjer, u molekulu vodonika, H_2 , $H-H$ veza nastaje preklapanjem dvije djelimično popunjene $1s$ orbitale vodonika.

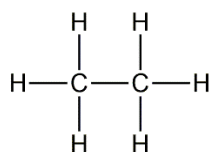


Slika 37. Nastanak kovalentne veze prema teoriji valentne veze

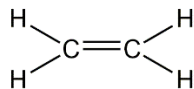
Tokom reakcije stvaranja veze $H-H$ veze oslobađa se energija od 436 kJ mol^{-1} što stabilizuje nastali molekul u odnosu na polazne atome. Drugim riječima, energija $H-H$ veze iznosi 436 kJ mol^{-1} . Najjače veze nastaju kada dvije orbitale postignu maksimalno preklapanje, što se događa kada su one usmjerene direktno jedna prema drugoj. Takve veze se nazivaju σ (sigma) vezama. Proste, jednostruke veze u organskim molekulima, kao što je na primjer veza između atoma ugljenika i vodonika, $C-H$, koja je takođe rezultat preklapanja orbitala duž internuklearne ose, uvijek su σ veze.



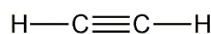
U Lewisovim strukturama etana (C_2H_6), etena (C_2H_4) i etina (C_2H_2) svi atomi ugljenika imaju četiri veze. Ugljenik ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^2$. S obzirom da $1s$ elektroni ne učestvuju u stvaranju veze, ugljenik gradi veze sa svojim $2s$ i $2p$ elektronima. Međutim, $2s$ orbitala je potpuno popunjena, a dva elektrona u $2p$ orbitali se nalaze u $2p_x$ i $2p_y$ orbitalama, što nije pogodna konfiguracija za formiranje četiri veze. Da bi objasnio ovo neslaganje, Linus Pauling je predložio model u kome se orbitale ugljenika u osnovnom stanju miješaju, odnosno *hibridizuju* kako bi se dobio novi set atomskih orbitala koje mogu da grade proste, σ i višestruke, π veze.



Etan



Eten

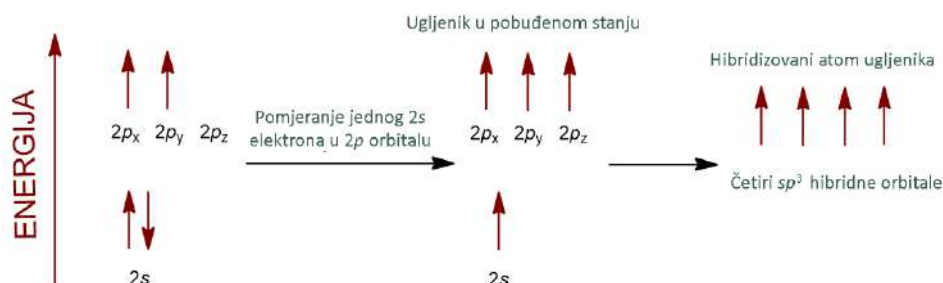


Etin

Slika 38. Proste i višestruke veze u ugljovodicima

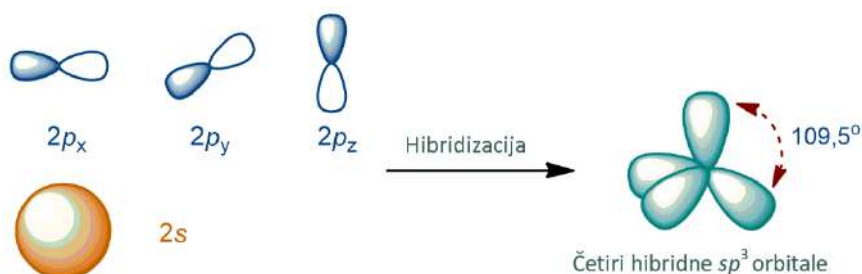
Tetraedarska hibridizacija u metanu i etanu

Tetraedarsku geometriju molekula metana moguće je objasniti hibridizacijom $2s$ orbitale i tri $2p$ orbitale atoma ugljenika pri čemu nastaju četiri identične sp^3 hibridne orbitale (Slika 39).



Slika 39. Shematski prikaz tetraedarske hibridizacije atoma ugljenika

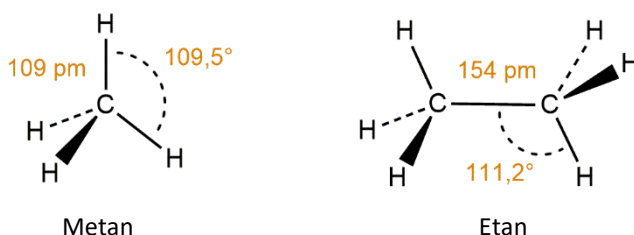
Proces hibridizacije može se podijeliti na dva koraka. U prvom koraku jedan elektron iz $2s$ orbitale se premješta se u praznu $2p_z$ orbitalu pri čemu ugljenik prelazi u pobuđeno stanje. U ovom stanju u $2s$ orbitali nalazi se samo jedan elektron. U drugom koraku, djelimično popunjena $2s$ orbitala i tri djelimično popunjene $2p$ orbitale se miješaju (hibridizuju) i formiraju nove sp^3 hibridne orbitale (izgovara se "es-pe-tri).



Slika 40. Prikaz orbitala tetraedarski hibridizovanog atoma ugljenika

Nastale sp^3 hibridne orbitale su rezultat miješanja ili kombinacije jedne s i tri p orbitale atoma ugljenika. U svakoj od četiri sp^3 orbitale učestvuju s i p orbitale, pa možemo reći da svaka sp^3 orbitala ima 25% s karaktera i 75% p karaktera. Četiri sp^3 hibridne orbitale imaju isti sadržaj energije i svaka od njih ima dvije međusobno različite oblasti (režnja) suprotnog znaka. Veća zapremina odgovara području veće elektronske gustine. Radi preglednosti obično se manji režnjevi ne prikazuju na shemama i drugim ilustracijama (Slika 40).

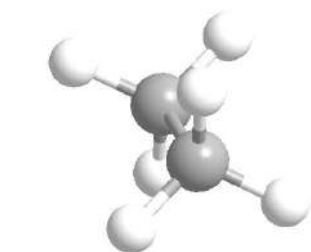
Formiranje četiri proste veze i tetraedarska struktura molekula metana, CH_4 može se predstaviti preko modela sp^3 hibridnih orbitala, od kojih svaka sadrži jedan elektron. Ove sp^3 orbitale su usmjerene prema vrhovima pravilnog tetraedra, što je način da se postigne maksimalna međusobna udaljenost elektrona. Veći režanj svake sp^3 hibridne orbitale se preklapa sa $1s$ orbitalom vodonikovog atoma i na ta način se formiraju četiri veze.



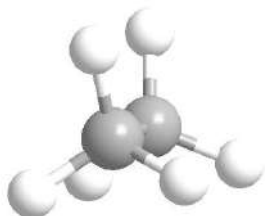
Slika 41. Veze i uglovi veza u metanu i etanu

Orbitalni model hibridizacije u metanu se takođe može primijeniti za C-C vezu u složenijim organskim jedinjenjima. Tako se, etan, C_2H_6 , može smatrati kombinacijom dvije metil-grupe, $-CH_3$, koje su dobijene uklanjanjem po jednog atoma vodonika iz dva molekula metana. Metil-grupe su međusobno povezane vezom sp^3 hibridizovanih atoma ugljenika (Slika 41).

Svaka $-CH_3$ grupa može se rotirati oko ose koja prolazi kroz prostu C-C vezu. To znači da se međusobni položaj atoma vodonika na svakom od C atoma može međusobno mijenjati. Takve orijentacije nazivaju se *konformacije* i posljedica su promjene uglova između atoma na susjednim ugljenikovim tomima, usljed tzv. *slobodne rotacije* oko prostih C-C, odnosno σ veza. Molekuli u pojedinim konformacijama nazivaju se *konformeri*.

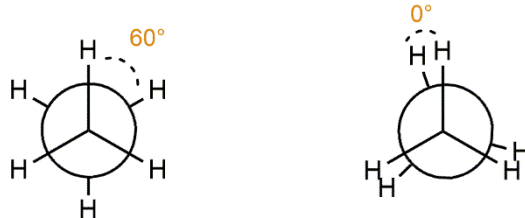


(A)



(B)

Slika 43. Modeli strukture etana u stoličastoj i eklipsnoj konformaciji



Stoličasta konformacija

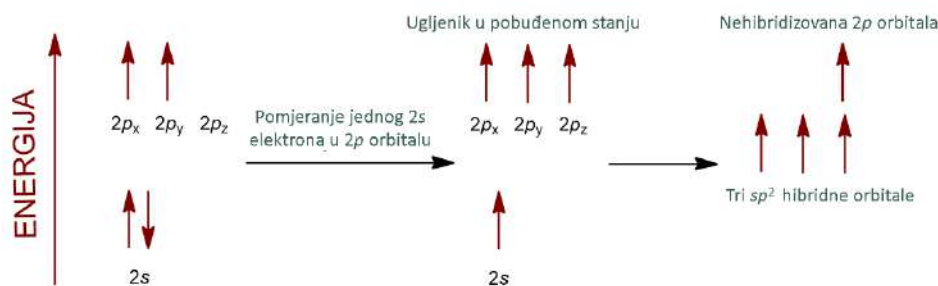
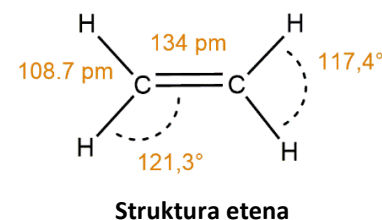
Eklipsna konformacija

Slika 42. Newmanove projekcije formule etana u stoličastoj i eklipsnoj konformaciji

Dvije konformacije etana prikazane su na Slikama 42 i 43. Treba zapaziti da su ovo dva krajnja slučaja koja se nazivaju stoličasta (A) i eklipsna konformacija (B). U prvoj su atomi vodonika koji se nalaze na susjednim atomima ugljenika međusobno maksimalno udaljeni, dok je u drugoj, eklipsnoj konformaciji (B) ova udaljenost minimalna. Iz ovoga proizilazi da je etan (i drugi slični molekuli) najstabilniji u svojoj stoličastoj konformaciji, a najmanje stabilan u eklipsnoj konformaciji u kojoj su odbijajuće interakcije najviše izražene. Imajte na umu da je u bilo kom trenutku neka organska supstanca u kojoj su prisutne proste C-C veze, smješa različitih konformera, pri čemu je udio onih koji se nalaze u najstabilnijim, stoličastim konformacijama najveći.

Trigonalna hibridizacija u etenu

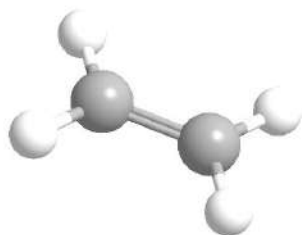
Razmotrimo sada raspodjelu elektrona u dvostrukoj vezi između dva atoma ugljenika, kao što je dvostruka veza u etenu, gdje je svaki atom ugljenika povezan sa tri druga atoma. Svih šest atoma u etenu nalazi se u jednoj ravni, a svi uglovi veza su približno 120° . Eten je dakle trigonalan, odnosno daje planaran oblik sa tri ugla između veza. Na slici bočno prikazana je struktura etana sa dužinama i uglovima veza.



Slika 44. Shematski prikaz trigonalne hibridizacije atoma ugljenika

Da bi nastala ovakva struktura elektroni iz 2s orbitale i dvije 2p orbitale oba ugljenika su hibridizovani tako da nastaju tri sp^2 hibridne orbitale (izgovara se „es-pe-dva“). Treća 2p orbitala ostaje nehibridizovana. Tri hibridne orbitale sp^2 su istog oblika i energije i razlikuju se samo po svom položaju u prostoru. Ove orbitale leže u jednoj ravni i usmjerene su prema uglovima jednakostraničnog trougla, a da bi se postigla maksimalna udaljenost između elektrona, ugao između orbitala iznosi 120° (Slika 44).

Između dva atoma ugljenika gradi se još jedna, π veza, koja nastaje bočnim preklapanjem 2p orbitala dva atoma ugljenika. Ove 2p orbitale su vertikalne na ravan hibridizovanih sp^2 orbitala i grade vezu tako što svaka ulaže po jedan svoj nespareni elektron. Posljedica ovakve geometrije jeste nemogućnost slobodne rotacije oko dvostruke C=C veze u etenu i drugim nezasićenim jednjnjima. Eventualna rotacija ne bi narušila geometriju

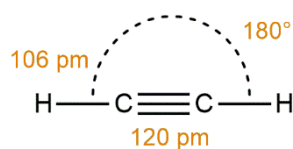


Svi atomi u molekuli etena nalaze se u istoj ravni

hibridizovanih orbitala, međutim, ovakvim kretanjem raskinula bi se π veza, jer bi postalo nemoguće preklapanje dvije nehibridizovane $2p$ orbitale. Raskidanje π veze zahtijeva energiju od približno 250 kJ mol^{-1} .



Slika 45. Prikaz orbitala trigonalno hibridizovanog atoma ugljenika



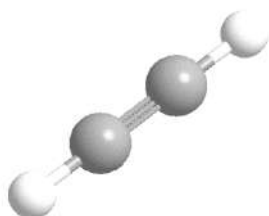
Struktura etina

Digonalna hibridizacija u etinu

U molekulu etina (acetilena) dva atoma ugljenika grade po dvije veze. Ove dvije veze nastaju tako što se $2s$ orbitala i jedna $2p$ orbitala atoma ugljenika miješaju, odnosno hibridizuju, pri čemu nastaju dvije identične sp hibridne orbitale jednake energije, dok dvije djelimično popunjene $2p$ orbitale ostaju nehibridizovane (Slika 46). Dvije hibridne orbitale razlikuju se samo po svom položaju u prostoru i nalaze se pod uglom od 180° , što obezbjeđuje da su njihovi elektroni maksimalno udaljeni. Elektroni iz ovih orbitala grade σ veze, i to jednu sa atomom vodonika, a drugu sa drugim atomom ugljenika.

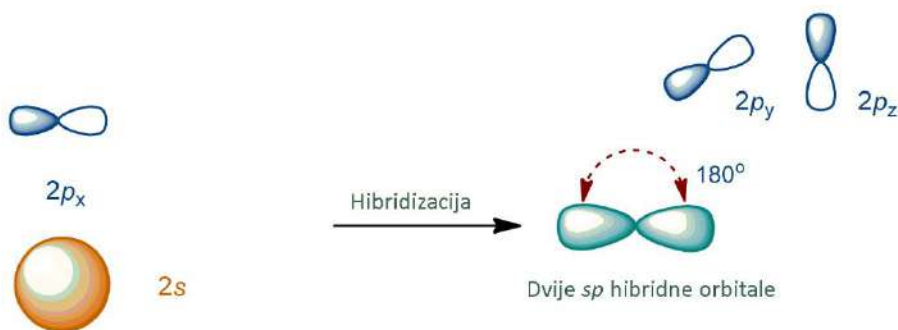


Slika 46. Shematski prikaz digonalne hibridizacije atoma ugljenika



Svi atomi u molekuli etina nalaze se na jednoj pravoj liniji

Posljedica ovakve geometrije molekula je da se svi atomi u molekulu etina nalaze na jednoj pravoj liniji. Djelimično popunjene $2p$ orbitale dva atoma ugljenika međusobno se preklapaju i grade dvije π veze. To znači da su atomi ugljenika u etinu povezani trostrukom vezom koja se sastoji iz jedne σ veze i dvije π veze (Slika 47).



Slika 47. Prikaz orbitala digonalno hibridizovanog atoma ugljenika

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Kako je hibridizovani atomi ugljenika u molekulu acetonitrila, CH_3CN ?

Zadatak 2.

Koju vrstu hibridizacije očekujete za svaki od ugljenikovih atoma u sljedećim molekulima:

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, propan (b) CH_3OH , metanol
 (c) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$, 1-buten-3-in (d) CH_3COOH , sirćetna kiselina

Zadatak 3.

U kom obliku se nalazi molekul benzena, C_6H_6 , i kako je hibridizovan svaki od šest ugljenikovih atoma?

Zasićeni ugljovodonici

Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Alkani i cikloalkani čine grupu zasićenih ugljovodonika. Ova jedinjenja u svojoj strukturi ne sadrže funkcionalne grupe i zbog toga nisu podložna polarnim reakcijama, odnosno reakcijama sa nukleofilima i elektrofilima. Generalno, alkani se svrstavaju u slabo reaktivna jedinjenja. Ipak, pod odgovarajućim uslovima, oni podliježu homolitičkom cijepanju veze i daju slobodne radikale, veoma reaktivne čestice sa nesparenim elektronom. Ova strukturna karakteristika određuje njihova ukupna svojstva i reaktivnost jedinjenja. Za razliku od polarnih, heterolitičkih reakcija, koje se u najvećem broju slučajeva odvijaju kroz kretanje elektronskih parova koje dovodi do raskidanja i/ili formiranja veza, u homolitičkim procesima nastaju reaktivne čestice čijim uparivanjem nastaju nove veze.

Reakcije koje se odvijaju preko slobodnih radikala nisu tako česte kao reakcije polarnih funkcionalnih grupa, ali ipak imaju važnu ulogu u *biološkim* i *ekološkim* procesima, kao i u *industrijskoj hemiji*. Reakcija halogenovanja alkana je radikalski proces u kome se vodonik zamjenjuje halogenom, uz nastanak haloalkana. Proučavanje mehanizma reakcije halogenovanja je jedna od prvih reakcija na osnovu koje se uvodi *koncept mehanizma reakcije u organskoj hemiji*. Ovo uključuje saznanja koja se o mehanizmu reakcije mogu dobiti iz eksperimentalnih promatranja, odnos termodinamike i kinetike reakcije, kao i pojmove reaktivnosti i selektivnosti reakcije. Osim toga, proizvodi reakcije halogenovanja, odnosno haloalkani su prva klasa jedinjenja sa funkcionalnom grupom i predstavljaju reaktante u mnogim reakcijama (Poglavlje XIII).

Alkani su takođe, prva proučavana klasa jedinjenja i logično mjesto za uvođenje *sistemske nomenklature*, odnosno načina imenovanja organskih jedinjenja. Proučavanje strukture alkana i posebno, cikloalkana, daju osnovu za proučavanje uticaja prostorne strukture organskih jedinjenja na njegova svojstva i uvođenje koncepta *stereohemijske* i *geometrijske izomerije* organskih molekula.

Svojstva i nomenklatura

Organska jedinjenja koja sadrže samo ugljenik i vodonik, međusobno povezane prostim, jednostrukim vezama, bez funkcionalne grupe su zasićeni ugljovodonici. U grupu zasićenih ugljovodonika spadaju alkani i cikloalkani. Zbog veoma sličnih hemijskih svojstava, alkani i cikloalkani se proučavaju zajedno. Opšta formula alkana je C_nH_{2n+2} , a svi ugljenikovi atomi u molekulu su sp^3 -hibridizovani i grade četiri proste, σ veze usmjerene prema vrhovima pravilnog tetraedra. Alkani su aciklični ugljovodonici (ugljovodonici otvorenog niza), čiji molekuli mogu biti linearni (alkani normalnog niza ili normalni alkani, *n*-alkani) ili račvasti.



Sirova nafta je najveći i najvažniji prirodni izvor najjednostavnijih organskih jedinjenja, zasićenih ugljovodonika.

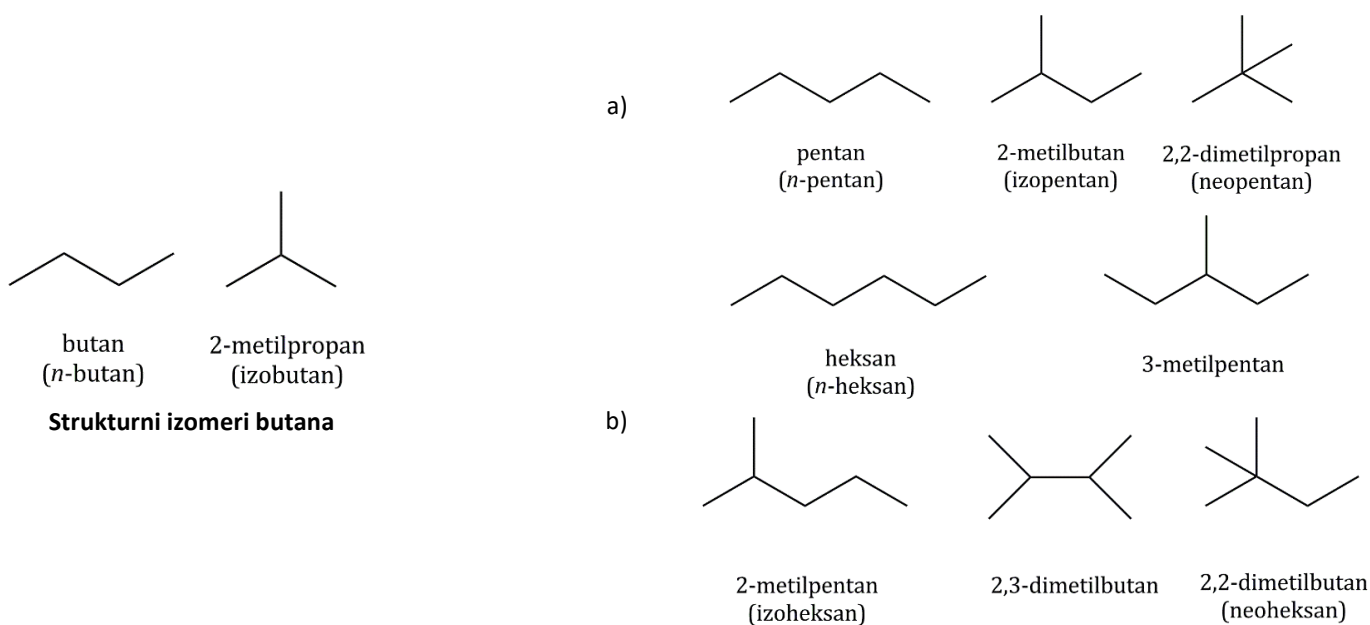
Naftno doba počelo je u avgustu 1859. godine, kada je Edwin Drake izbušio prvu naftnu bušotinu na svijetu u blizini grada Titusvillea u Pensilvaniji.

Tabela 14. Alkani i cikloalkani

Broj C atoma	<i>n</i> -Alkani		Cikloalkani	
	Formula	Ime	Formula	Ime
1	CH ₄	Metan	—	—
2	CH ₃ -CH ₃	Etan	—	—
3	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Propan	(CH ₂) ₃	Ciklopropan
4	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	Butan	(CH ₂) ₄	Ciklobutan
5	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	Pentan	(CH ₂) ₅	Ciklopentan
6	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	Heksan	(CH ₂) ₆	Cikloheksan
7	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	Heptan	(CH ₂) ₇	Cikloheptan
8	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	Oktan	(CH ₂) ₈	Ciklooktan
9	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	Nonan	(CH ₂) ₉	Ciklononan
10	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	Dekan	(CH ₂) ₁₀	Ciklodekan

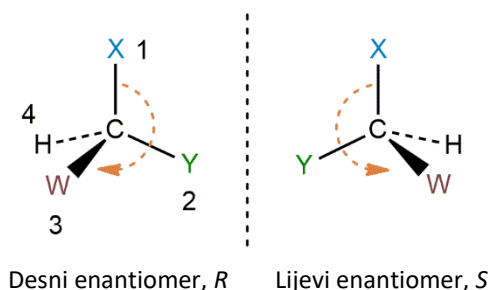
Strukturna i sterna izomerija

Račvasti alkani su *strukturni izomeri* normalnih alkana sa istim brojem ugljenikovih atoma. Sa povećanjem broja ugljenikovih atoma broj strukturnih izomera raste. Najjednostavniji primjer strukturne izomerije je butan koji ima dva strukturna izomera. Pentan ima tri, a heksan pet strukturnih izomera (Slika 48).



Slika 48. Strukturni izomeri pentana (a) i heksana (b)

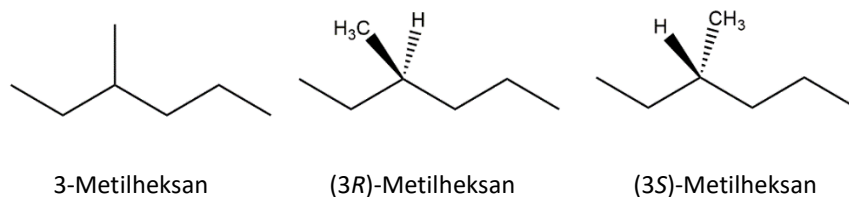
Pored strukturne ili konstitucione izomerije, kod zasićenih ugljovodonika se javlja i *sterna izomerija*. Sterna izomerija kod alkana i cikloalkana je posljedica prisustva barem jednog asimetričnog ugljenikovog atoma. *Asimetrični ugljenikov atom* ima četiri različita supstituenta od kojih je jedan obično atom vodonika (Slika 49). Zbog toga postoje dva prostorna izomera (ili *stereoizomera*) koja se odnose kao predmet i lik u ogledalu (tzv. *optički izomeri*).



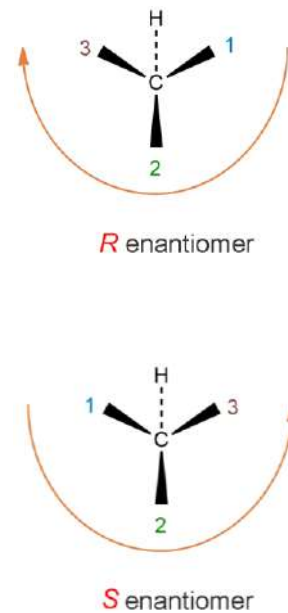
Slika 49. Optički izomeri 3-metilheksana

Optički izomeri nazivaju se *enantiomerima* i razlikuju se samo po smjeru zakretanja polarizovane svjetlosti (optičke rotacije), dok su im sva druga fizička svojstva, kao što su temperatura topljenja ili ključanja, rastvorljivost i gustina, identična. Raspored atoma ili atomskih grupa na asimetričnom ugljenikovom atomu naziva se *konfiguracija*. Dva enantiomera imaju suprotne konfiguracije po *R,S sistemu konfiguracija* ili tzv. apsolutnih konfiguracija. Da bi odredili konfiguraciju pojedinih enantiomera, potrebno je prethodno odrediti prioritete pojedinih supstituenata na asimetričnom C atomu. Pravila prioriteta uveli su Cahn, Ingold i Prelog i ona se zasnivaju na relativnim atomskim masama atoma sa kojima su uspostavljene veze, pri čime atomi veće atomske mase imaju veće prioritete. Molekul se zatim posmatra sa strane suprotne supstituentu sa najmanjim prioritetom, 4, obično vodonika. Ako prioritetska sekvenca 1→2→3 odgovara desnoj spirali radi se o *R* enantiomeru (lat. *rectus* desno). Ako prioritetska sekvenca 1→2→3 odgovara lijevoj spirali radi se o *S* enantiomeru (lat. *sinister* lijevo), pri čemu je $A_r(X) > A_r(Y) > A_r(W)$. Sekvenciona ili *Cahn-Ingold-Prelog* pravila se svode na primjenu tri jednostavna pravila za određivanje reda prioriteta supstituenata na dvostrukoj vezi (koja će biti detaljnije objašnjenja u poglavlju *Alkeni*).

Na Slici 50. prikazana su dva izomerna enantiomera najjednostavnijeg optički aktivnog alkana, 3-metilheksana.

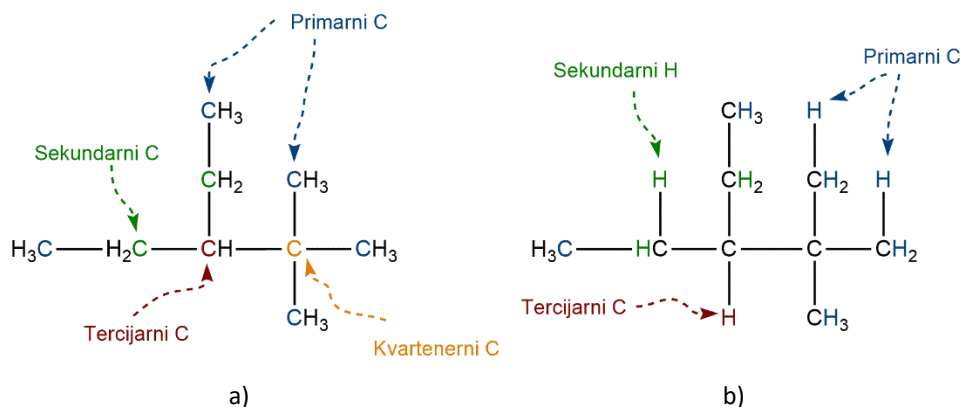


Slika 50. Optički izomeri 3-metilheksana



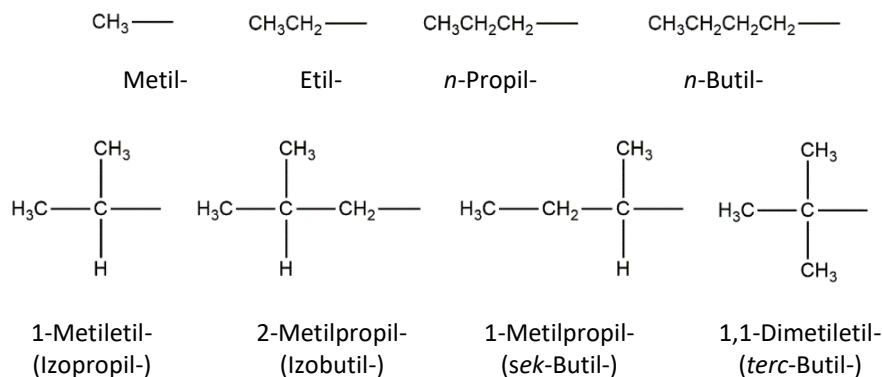
Usljed postojanja slobodne rotacije oko prostih C–C veza, alkani se mogu javiti u obliku različitih, više ili manje stabilnih, trenutnih prostornih razmještaja, tzv. konformacionih izomera. Ovakvi izomeri nazivaju se *konformeri* i ne mogu se izolovati, pri čemu udio nekog konformera u ravnotežnim smješama zavisi od njegove stabilnosti i temperature. Detaljnije razmatranje konformacione izomerije izlazi van okvira ovog teksta i može se pronaći u klasičnim udžbenicima organske hemije.

U zavisnosti od broja drugih ugljenikovih atoma s kojim su povezani, svi tetraedarski hibridizovani ugljenikovi atomi se mogu svrstati u četiri grupe. Primarni ugljenikovi atomi su vezani za samo jedan, susjedni ugljenik, sekundarni za dva ugljenikova atoma, tercijarni za tri ugljenikova atoma, a kvarterni za četiri ugljenikova atoma. Primarni, sekundarni i tercijarni vodonikovi atomi su vezani za odgovarajuće primarne, sekundarne i tercijarne ugljenikove atome. Kvarterni ugljenik vezan je isključivo za druge ugljenikove atome. Na Slici 51. prikazane su različite vrste ugljenikovih i vodonikovih atoma.



Slika 51. Različite vrste ugljenikovih (a) i vodonikovih (b) atoma u molekulu zasićenih ugljovodonika

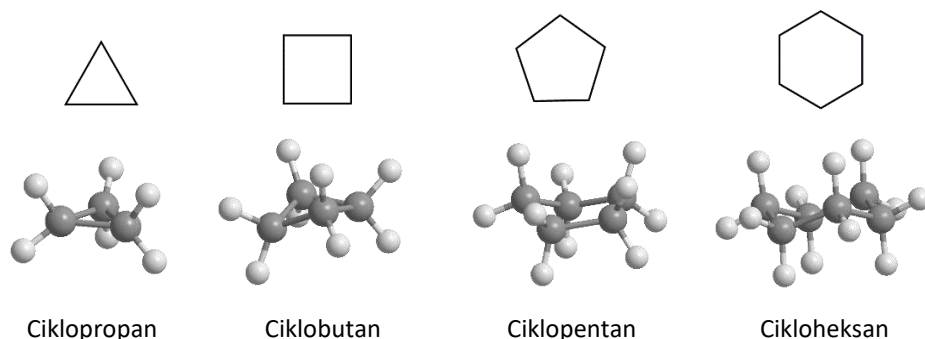
Kada se iz nekog alkana ukloni jedan vodonikov atom dobija se odgovarajuća alkil-grupa. Alkil-grupe dobijaju ime kada se u imenu odgovarajućeg alkana nastavak *-an* zamijeni nastavkom *-il*. Na Slici 52. prikazane su najvažnije zasićene alkil-grupe.



Slika 52. Najvažnije zasićene alkil-grupe

Cikloalkani

Cikloalkani su zasićeni ugljovodonici u kojima su atomi ugljenika međusobno povezani u cikličnu (prstenastu) strukturu. Na Slici 53. prikazani su trodimenzionalni modeli strukture ciklopropana, najjednostavnijeg cikloalkana sa tri atoma ugljenika i sljedeća tri člana koja imaju četiri, pet i šest atoma ugljenika u prstenu. Tri atoma ugljenika u ciklopropanu leže u istoj ravni, dok kod svih ostalih molekula cikloalkana dolazi do određenog uvijanja prstena, odnosno prstenasti sistemi nisu planarni. Opšta formula cikloalkana je C_nH_{2n} , a svi ugljenikovi atomi u molekulu su, slično kao kod alkana, sp^3 -hibridizovani i grade četiri proste veze.

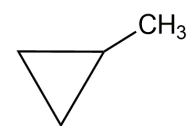


Slika 53. Cikloalkani sa 3-6 ugljenikovih atoma

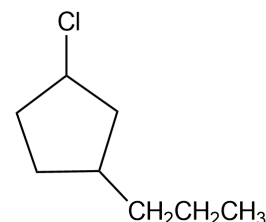
Zbog postojanja prstenaste strukture, cikloalkani sadrže dva atoma vodonika manje od alkana sa istim brojem atoma ugljenika. Kada se za predstavljanje cikličnih struktura koristi model „cik-cak“ linija, pravougaoni trougao predstavlja ciklopropan, kvadrat predstavlja ciklobutan, ciklopentan se predstavlja pravilnim petouglom, a cikloheksan pravilnim šestouglom (Slika 53). Imena cikloalkana izvede se na jednostavan način od imena ravnolančanih alkana. Položaj supstituenta u definiše se sa C1 na isti način kao kod alkana (broj se izostavlja kod monosupstituisanih jedinjenja).

Prema dimenzijama prstena cikloalkani se mogu podijeliti na male (C_3 - C_4), obične (C_5 - C_7), srednje (C_8 - C_{12}) i velike ($> C_{12}$) prstenove. Cikloalkani su veoma česta jedinjenja u prirodi. Ugao C–C–C veze u ciklopropanu iznosi 60° , a u ciklobutanu 90° , što su vrijednosti znatno manje od tetraedarskog ugla od $109,5^\circ$. Kao posljedica ciklopropan i ciklobutan su relativno nestabilna jedinjenja. Petočlani i šestočlani cikloalkani su znatno stabilniji i njihove strukture se pojavljuju u mnogim biološkim molekulima. Barem jedna, a često i više prstenastih struktura, uključene su u sve klase prirodnih jedinjenja. Tipičan primjer su steroidi od kojih mnogi pokazuju fiziološku aktivnost. U organizmu često imaju ulogu hormona, koji djeluju kao regulatori biohemijskih procesa. U ljudskom tijelu između ostalog steroidni hormoni regulišu seksualni razvoj i plodnost. Mnogi steroidi se sintetisju u laboratorijama i koriste u liječenju karcinoma, artritisa, alergija, kao sredstva za kontracepciju itd. Na Slici 54. je prikazana osnovna struktura steroida koja se sastoji od tri šestočlana i jednog petočlanog prstena.

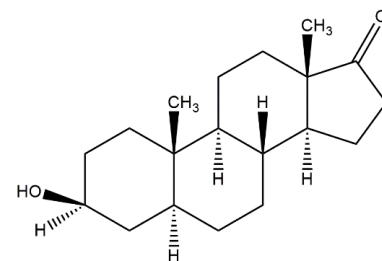
Kada se supstituenti nalaze na različitim C atomima disupstituisani cikloalkani mogu graditi *cis*- i *trans*- izomere, što zavisi od relativne



Metilciklopropan

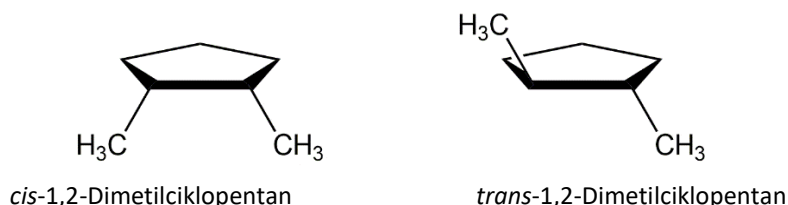


1-Hlor-3-propilciklopentan



Slika 54. Osnovna struktura steroida

prostorne orijentacije supstituenata. Kada se dva supstituenta nalaze sa iste strane prstena, radi se o *cis*-izomeru (*lat. cis* - na istoj strani), dok se u slučaju kada se supstituenti nalaze na različitim stranama prstena dobija *trans*-izomer (*lat. trans* - nasuprot). Da bi se prikazala trodimenzionalana struktura često se koriste klinaste strukturne formule (Slika 55). Ovo su tzv. stereohemijski izomeri ili *stereoizomeri*. Oba stereoizomera su stabilna jedinjenja, ali se ne mogu međusobno konvertovati bez raskidanja i ponovnog uspostavljanja hemijske veze.

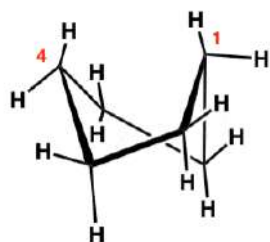


Slika 55. Stereoizomeri dimetilciklopentana

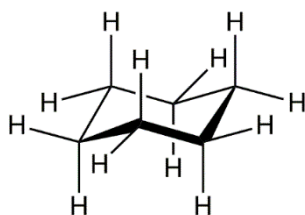
Cikloalkani pokazuju slične trendove u ponašanju kao alkani otvorenog niza, ali su pojedinačne vrijednosti za temperature topljenja i ključanja, kao i za gustinu, više za ciklična jedinjenja sa istim brojem ugljenikovih atoma.

Prsten cikloheksana jedna je od rasprostranjenijih i najvažnijih strukturnih jedinica u organskoj hemiji. Već je navedeno da se supstituisani derivati cikloheksana nalaze u mnogim prirodnim proizvodima i razumijevanje njegove konformacije jedno je ključnih koncepata savremene organske hemije. Cikloheksan pokazuje vrlo neobična strukturna svojstva, sa tetraedarskim uglovima veza i izrazito stabilnom strukturom prstenom bez unutrašnjih steričnih smetnji.

Hipotetički planarni molekul cikloheksana kao pravilan šestougao bio bi veoma nestabilan molekul sa uglove veza od 120° i svih 12 atoma vodonika u međusobnim eklipsnim položajima. Pomjeranjem prvog i četvrtog ugljenikovog atoma u suprotnom smjeru dobija se konformacija bez napona u prstenu, tzv. *konformacija stolice*. Upravo zbog nepostajanja napona u prstenu, cikloheksan je inertan kao alkani otvorenog niza.



Sterni napon između atoma vodonika na C1 i C4 u konformaciji „uvrnutе lađe“



Konformacija stolice



Konformacija „uvrnutе lađe“

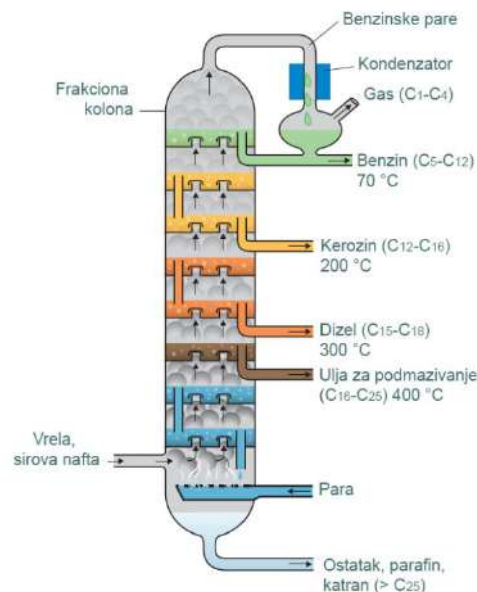
Slika 56. Cikloheksan u stabilnim konfiguracijama

Pored stolice, druga stabilna konformacija cikloheksana sa minimalnim ugaonim naponom je konformacija „uvrnutе lađe“. Međutim, torzioni i sterični napon između vodonikovih atoma čini da je ova konformacija za oko 23 kJ mol^{-1} nestabilnija u odnosu na stoličastu konformaciju.

Dobijanje zasićenih ugljovodonika

Nafta i zemni gas su glavni prirodni izvori alkana i cikloalkana. Iz nafte se ugljovodonici izoluju postupkom frakcione destilacije u obliku frakcija određenog temperaturnog opsega temperature ključanja (Slika 57). Smatra se da je nafta proizvod mikrobiološke razgradnje organske supstance koja se odvijala prije nekoliko stotina miliona godina. Sirova nafta, tamna viskozna tečnost, prvenstveno je smješa nekoliko stotina različitih ugljovodonika, posebno alkana normalnog niza, nekih razgranatih alkana i različitih količina aromatičnih i cikličnih ugljovodonika. Sastav nafte veoma varira u zavisnosti od njenog porijekla. Destilacijom se dobija više frakcija, koje nisu strogo razgraničene. Jedna od klasifikacija u zavisnosti od temperaturnog opsega destilacije prikazana je na Slici 57. U laboratoriji za organsku hemiju, kao izrazito nepolarni rastvarači, koriste se često frakcije nafte petrol-etar (smješa C₅-C₇ alkana) i ligroin (smješa C₇-C₁₁ alkana).

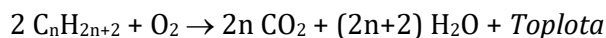
Druge metode kojima se mogu dobiti alkani su *piroliza* viših frakcija nafte, katalitička hidrogenizacija alkena i reakcije hidrolize organometalnih jedinjenja.



Slika 57. Kolona za frakcionu destilaciju nafte

Reakcije zasićenih ugljovodonika

Zasićeni ugljovodonici generalno spadaju među najnereaktivnija organska jedinjenja. Ipak, na *reakciji sagorijevanja ugljovodonika* se zasniva energetska baza brojnih grana industrije. Sagorijevanje predstavlja reakciju potpune oksidacije alkana do vode i ugljen-dioksida uz oslobađanje toplote.



Količina toplote, ΔH° , koja će se osloboditi prilikom sagorijevanja 1 mol nekog alkana zavisi od njegove termodinamičke stabilnosti, odnosno od njegove strukture i agregatnog stanja. Generalno, alkani sa primarnim i sekundarnim ugljenikovim atomima su termodinamički manje stabilni od razgranatih alkana sa tercijarnim i kvarternim ugljenikovim atomima. To znači da će se prilikom sagorijevanja *n*-alkana osloboditi više toplote, nego sagorijevanjem odgovarajućih razgranatih alkana.

Halogenovanje je druga važna reakcija alkana. Ova reakcija se odigrava preko slobodnoradikalskog mehanizma i predstavlja primjer na kome se proučava mehanizam lančanih reakcija (Poglavlje XIII).

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Nacrtati strukturu jedinjenja koje ima

(a) devet primarnih vodonika (b) samo primarne atome vodonika.

Zadatak 2.

Nacrtajte najstabilniju konformaciju pentana koristeći klinastu strukturnu formulu.

Zadatak 3.

Postoji sedam strukturnih izomera s formulom $C_4H_{10}O$. Nacrtajte ove strukture.

Zadatak 4.

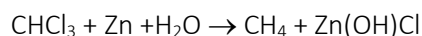
Nacrtajte što više struktura koje odgovaraju datim opisima:

- (a) Alkoholi s formulom $C_4H_{10}O$ (b) Amini s formulom $C_5H_{13}N$
(c) Ketoni s formulom $C_5H_{10}O$ (d) Aldehidi s formulom $C_5H_{10}O$
(e) Etri s formulom $C_4H_{10}O$ (f) Estri s formulom $C_4H_8O_2$
-

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Laboratorijsko dobijanje metana

U laboratorijama se metan najčešće dobija reakcijom redukcije trihlormetana (hloroforma) u prisustvu elementarnog cinka:



Balon okruglog dna s bočnom cijevi zapremine 100 mL napuniti sa 10 g cinka u prahu, 10 mL etanola i 10 mL dest. vode. Pomoću gumenog crijeva u većoj posudi ispod nivoa vode uvesti bočnu cijev u erlenmajer zapremine 50 mL. U balon zatim sipati 5 mL hloroforma i 1 mL 10% rastvora bakar-sulfata, $CuSO_4$ i puniti metanom erlenmajere. Posude napunjene gasom pažljivo zatvoriti ispod vode i čuvati za kasnije ogledе.

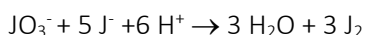
Eksperiment 2. Ispitivanje svojstava metana

(a) Erlenmajer napunjen metanom otvoriti u prisustvu otvorenog plamena. Nakon gašenja plamena u erlenmajer sipati 2 mL krečne vode (vodeni rastvor kalcijum-hidroksida) i promućkati. Zapažanja zapisati u radnu svesku.

(b) Otvoriti erlenmajer i ostaviti tako 10-20 s, a zatim prinijeti otvoren plamen Bunzenovog plamenika. Uporediti s prethodnim ogledom i zapažanja zapisati u radnu svesku.

(c) U erlenmajer pažljivo sipati 2 mL 0,3% rastvora kalijum-permanganata, a zatim promućkati. Zapažanja i reakciju zapisati u radnu svesku.

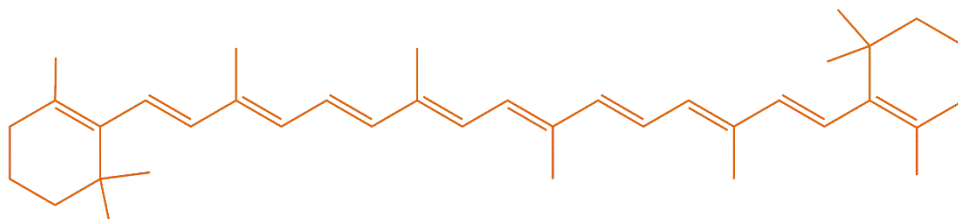
(d) U dva erlenmajera sipati po nekoliko kapi 4% rastvora broma u ugljen-tetrahloridu i odmah zatvoriti. Jedan erlenmajer skloniti na tamno mjesto, a drugi izložiti dnevnoj svjetlosti. Nakon nekoliko minuta uporediti boje sadržaja u dvije posude. Zapažanja i reakciju zapisati u radnu svesku.



Nezasićeni ugljovodonici. Alkeni

Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Alkeni ili olefini su jedinjenja iz grupe *nezasićenih ugljovodonika* koji sadrže jednu ili više dvostrukih C=C veza. Dvostruka veza se smatra funkcionalnom grupom, prisutna je u velikom broju organskih bioloških molekula i učestvuje u velikom broju biohemijskih procesa u organizmu. Na primjer, najjednostavniji alken, eten (etilen) je biljni hormon koji utiče na sazrijevanje plodova. S druge strane, narandžasti biljni pigment β -karoten važan je prehrambeni izvor vitamina A i smatra se da ima određenu ulogu u zaštiti protiv određenih vrsta raka. Ova esencijalna biološka supstanca sadrži 11 dvostrukih veza (Slika 58). Prisustvo dvostruke veze određuje fizička svojstva i hemijsku reaktivnost alkena.

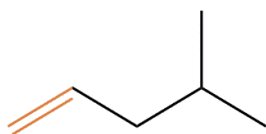


Slika 58. Struktura β -karotena

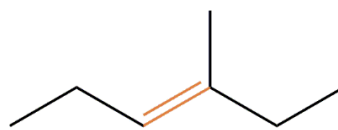
Svojstva i nomenklatura

Dvostruka veza nastaje preklapanjem nehibridizovanih p orbitala sp^2 hibridizovanih ugljenikovih atoma i građenjem π -veze, zbog čega alkeni imaju planarnu geometriju sa uglovima veza od 120° .

Prema položaju dvostruke veze u molekulu, alkeni mogu biti *terminalni* sa dvostrukom vezom između C_1 i C_2 atoma i *unutrašnji*, sa dvostrukom vezom unutar ugljeničnog niza. Ciklični alkeni mogu biti *egzociklični* (dvostruka veza je dio prstena) i *endociklični* (dvostruka veza nije dio prstenaste strukture). Primjeri različitih alkena prikazani su na Slici 59. i bočnim ilustracijama.

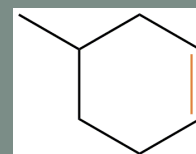


4-Metil-1-penten
Terminalni alken

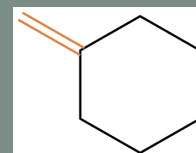


3,4-Dimetil-3-heksen
Unutrašnji alken

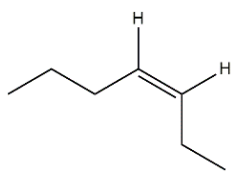
Slika 59. Primjeri alkena različite strukture



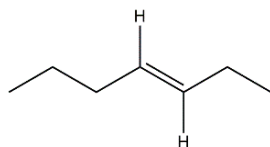
4-Metilcikloheksen
Egzociklični alken



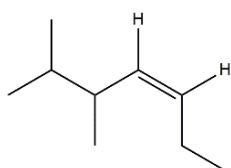
Metilencikloheksan
Endociklični alken



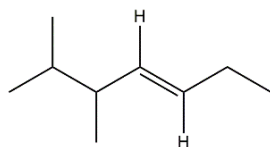
cis-3-Hepten



trans-3-Hepten



cis-5,6-Dimetil-3-hepten

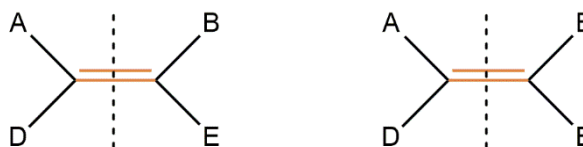


trans-5,6-Dimetil-3-hepten

Primjeri geometrijske izomerije kod 1,2-disupstituisanih alkena

Rotacija oko dvostruke C=C veze nije moguća bez raskidanja veze. Zbog toga se kod disupstituisanih alkena javlja specifičan vid izomerije – *geometrijska izomerija*. 1,2-Disupstituisani alkeni, kod kojih se supstituenti većeg prioriteta nalaze sa iste strane dvostruke veze, obilježavaju se kao *cis*-izomeri, dok su 1,2-disupstituisani alkeni sa supstituentima većeg prioriteta sa suprotnih strana dvostruke veze *trans*-izomeri.

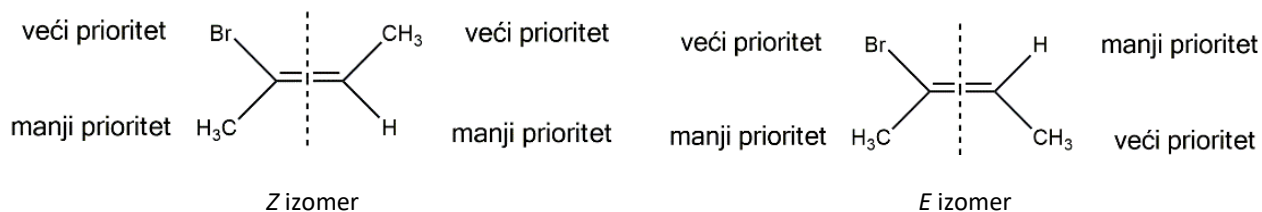
Ovaj tip geometrijske izomerije nije ograničen na disupstituisane alkene, već se javlja uvijek kada su na ugljenikove atome dvostruke veze vezana dva različita supstituenta.



Slika 60. Geometrijska izomerija kao posljedica supstitucije na dvostrukoj vezi

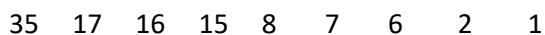
Ipak, *cis,trans*-sistem označavanja se primjenjuje samo kada se na ugljenikovim atomima dvostruke veze nalazi po jedan supstituent i po jedan vodonikov atom. Kod složenijih alkena sa tri ili četiri supstituenta na dvostrukoj vezi upotrebljava se *E,Z*-sistem nomenklature, gdje se na osnovu sekvencionih pravila određuju grupe većeg prioriteta.

Sekvencionarna ili *Cahn-Ingold-Prelog* pravila se svode na primjenu tri jednostavna pravila za određivanje reda prioriteta supstituenata na dvostrukoj vezi (zapaziti da se ista pravila primjenjuju i za određivanje prioriteta, odnosno apsolutne konfiguracije kod optičkih izomera – *R,S*-sistem nomenklature).



Slika 61. Primjer određivanja prioriteta supstituenata na dvostrukoj vezi

Pravilo 1. Ugljenikovi atomi dvostruke veze razmatraju se pojedinačno. Za svaki od atoma odredi se supstituent većeg prioriteta na osnovu atomskog broja atoma direktno vezanog za C atom dvostruke veze:



Pravilo 2. Ako se na osnovu prvog atoma vezanog za ugljenik dvostruke veze ne može odrediti prioritet supstituenata, posmatra se drugi, treći itd. atom, sve dok se ne ustanovi razlika.

Pravilo 3. Atomi vezani višestrukim vezama smatraju se ekvivalentnim odgovarajućem broju jednostruko vezanih atoma. Tako je npr. aldehidna grupa kao supstituent na C atomu sa dvostrukom C=O vezom ekvivalentna supstituentu sa koji ima C atom i dva O atoma.

Primjeri *E,Z*-sistema nomenklature alkena, gdje se na osnovu sekvencionih pravila određuju grupe većeg prioriteta, prikazani su na Slici 62.



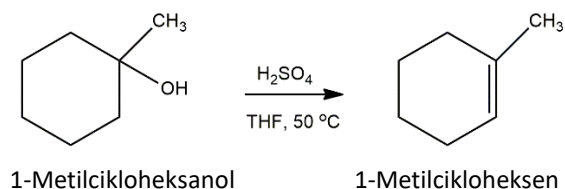
Slika 62. Primjeri *E,Z*-sistema nomenklature kod različitih alkena

Kao posljedica različite konfiguracije dvostruke veze izomernih alkena javljaju se razlike u njihovim fizičkim i hemijskim svojstvima. Izomerni alkeni nemaju jednaku stabilnost. Tako su *cis*-alkeni manje stabilni zbog sternog napona između većih supstituenata na istoj strani dvostruke veze, imaju niže temperature topljenja i imaju slab dipolni momenat u molekulu, za razliku od simetričnih *trans*-izomera koji ne pokazuju dipolni momenat i koji zbog pravilnije strukture imaju više temperature topljenja.

Dobijanje alkena

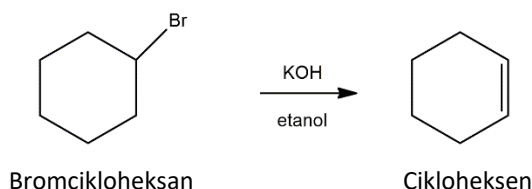
Alkeni se mogu dobiti postupkom pirolize iz nafte, u kojoj se alkeni zbog svoje reaktivnosti, prirodno nalaze u vrlo maloj količini. Laboratorijski se alkeni mogu dobiti reakcijama eliminacije. Dvije najčešće reakcije eliminacije su *dehidratacija* alkohola i *dehidrohalogenacija* halogenalkana.

Reakcija dehidratacije se izvodi tretiranjem alkohola jakom kiselinom, najčešće H_2SO_4 ili H_3PO_3 (Slika 63).



Slika 63. Sintaza alkena reakcijom dehidratacije alkohola

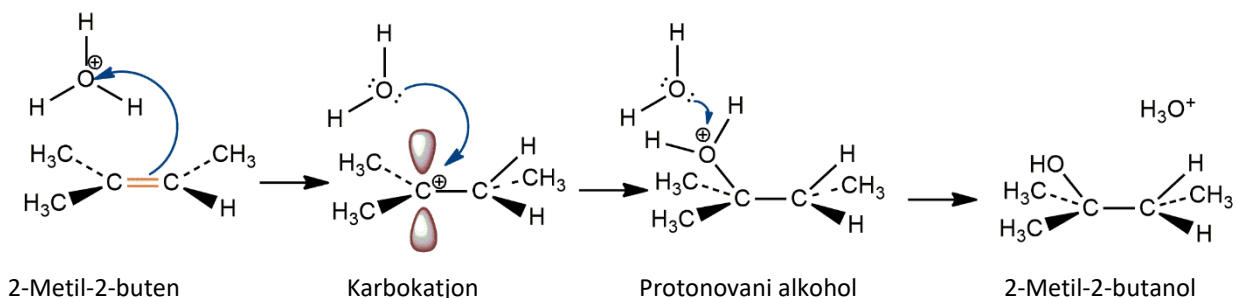
Dehidrohalogenacija se odvija kao reakcija alkilhalogenida sa jakim bazom, npr. KOH (Slika 64).



Slika 64. Sintaza alkena reakcijom dehidrohalogenacije halogenalkana

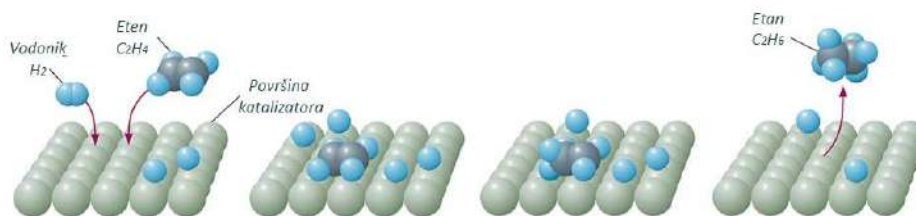
Reakcije alkena

Za alkene je karakteristična *reakcija elektrofilne adicije*. Dvostruka veza je zbog povećane elektronske gustine podložna napadu različitih nukleofila. Mehanizam elektrofilne adicije prikazan je na Slici 65. Konkretni primjeri elektrofilne adicije prikazani su u Poglavljima XIII i XIV, kako je elektrofilna adicija jedna od osnovnih reakcija za dobijanje ovih jedinjenja.



Slika 65. Mehanizam reakcije elektrofilne adicije na alkene

Alkeni reaguju sa vodonikom u prisustvu metalnog katalizatora, pri čemu nastaje odgovarajući zasićeni alkani u reakciji *katalitičke hidrogenizacije* ili *redukcije alkena* (Slika 66). Katalitička hidrogenizacija je heterogen proces, koji se ne odvija u rastvoru, već na površini nerastvornog katalizatora. Platina i paladijum su najčešći katalizatori za hidrogenizaciju alkena. Paladijum se koristi kao fini prah na inertnom nosaču, npr. na drvenom uglju (Pd/C), da bi se povećala dodirna površina. Platina se obično koristi u obliku oksida, PtO₂, tzv. *Adamsov katalizator*.

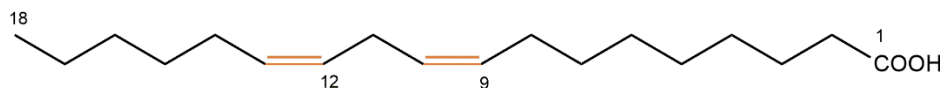


Slika 66. Reakcija katalitičke hidrogenizacije alkena

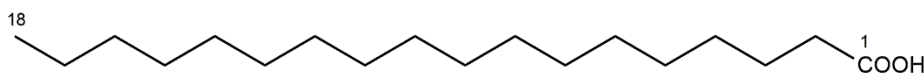
Hidrogenizacija je stereospecifična reakcija, pri čemu se oba vodonikova atoma adiraju sa iste strane dvostruke veze (tzv. *sin*-orijentacija, za razliku od *anti*-orijentacije, kada se oba atoma adiraju sa različitih strana dvostruke veze). Alkeni su prema ovoj reakciji mnogo reaktivniji od drugih nezasićenih funkcionalnih grupa, pa je katalitička hidrogenizacija selektivna. Zbog toga jedinjenja sa drugim funkcionalnim grupama koje se mogu redukovati, npr. aldehidi, ketoni, estri, nitrili i aromatična jedinjenja, ne podliježu reakciji pod uslovima katalitičke hidrogenizacije.

Zanimljiv primjer reakcije katalitičke hidrogenizacije u industriji je djelimična hidrogenizacija biljnih ulja, pri čemu se jedan dio dvostrukih veza u ulju redukuje i dobijaju se zasićene masti. Ovaj proces za cilj ima dobijanje različitih margarina, odnosno na sobnoj temperaturi čvrstih ulja.

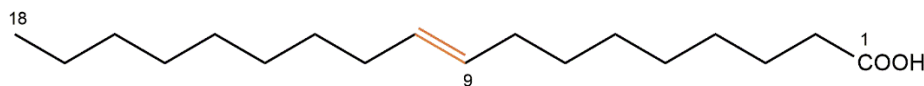
Biljna ulja su estri glicerola, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, trihidroksilnog alkohola i dugolančanih karboksilnih kiselina, tzv. viših masnih kiselina koje u svojoj strukturi imaju *cis*-dvostruke veze (vidjeti poglavlje XVI. Karboksilne kiseline).



Nezasićena masna kiselina iz biljnog ulja (linolna kiselina) sa *cis*-konfiguracijom dvostrukih veza



Zasićena masna kiselina



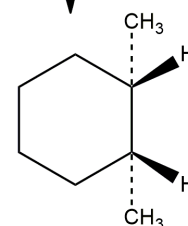
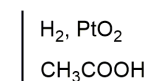
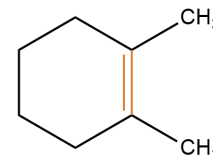
Nezasićena masna kiselina nakon procesa – *trans*-konfiguracija dvostruke veze

Slika 67. Izomerizacija nezasićenih masnih kiselina tokom reakcije katalitičke hidrogenizacije

U procesu djelimične hidrogenizacije u određenom stepenu dolazi do izomerizacije preostalih dvostrukih veza iz *cis*- u *trans*-konfiguraciju. Smatra se da je konzumiranje ovakvih djelimično hidrogenizovanih biljnih ulja štetno, jer, nakon digestije u organizmu, slobodne *trans*-masne kiseline povećavaju nivo holesterola u krvi. Na Slici 67. prikazana je nepotpuna hidrogenizacija masnih kiselina, pri čemu se odvija proces izomerizacije iz *cis*- u *trans*-dvostruke veze.

U reakcijama oksidacije dvostruke veze dolazi do fragmentacije polaznog alkena i nastaju dva fragmenta sa karbonilnom grupom. Najvažniji reagens koji se koristi za oksidativno raskidanje dvostruke veze je ozon (O_3), koji se dobija prolaskom struje kiseonika kroz visokonaponsko polje, u tzv. reakciji

1,2-Dimetilcikloheksen

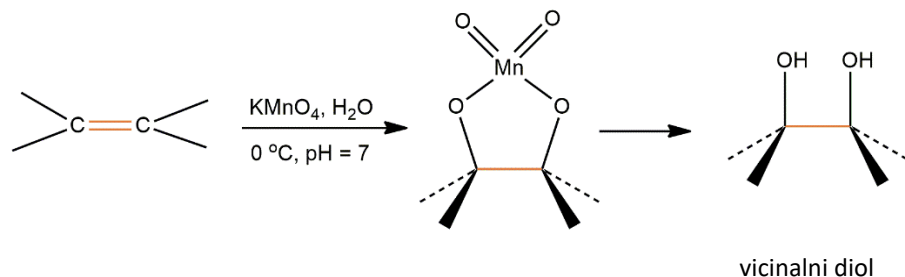


cis-1,2-Dimetilcikloheksan

Reakcija katalitičke hidrogenizacije alkena

ozonolize. U zavisnosti od strukture polaznog alkena, tj. od stepena supstitucije ugljenikovih atoma dvostruke veze zavisi struktura dobijenih karbonilnih jedinjenja.

Alkeni reaguju sa kiselim ili neutralnim vodenim rastvorom kalijum-permanganata, KMnO_4 , na niskoj temperaturi, $0\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu se dobijaju vicinalni dioli. Ova reakcija je veoma osjetljiva na temperaturu. Pri zagrijavanju se dvostruka veza potpuno raskida i nastaju karbonilna jedinjenja, slično kao kod reakcije ozonolize. Reakcija sa kalijum-permanganatom se često koristi za dokazivanje alkena.



Slika 68. Reakcija oksidacije alkena u prisustvu kalijum-permanganata

Alkini

Alkini su ugljovodonici koji sadrže trostruku vezu između dva ugljenikova atoma. Najjednostavniji alkin je etin ili acetilen, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Ovo jedinjenje se ranije koristilo za industrijsku sintezu acetaldehida, sirćetne kiseline i vinilhlorida, prije nego što su razvijeni efikasniji sintetski putevi koji polaze od etena. Danas se koristi za sintezu akrilnih polimera i najviše kao gorivi gas za aparate za zavarivanje. Alkini su manje zastupljeni od alkena i u laboratorijama i u biološkim sistemima. Njihov najveći značaj je što su često uključeni u sintetske puteve za dobijanje kompleksnih molekula u laboratoriji, posebno u dizajniranju i sintezi novih lijekova.

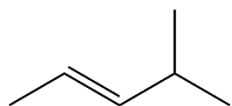
Trostruka veza je najkraća (120 pm) i najjača (835 kJ mol^{-1}) ugljenik-ugljenik veza. Približno 318 kJ mol^{-1} je potrebno za raskidanje π veze u etinu, što je za veće 50 kJ mol^{-1} od energije potrebne za raskidanje π veze u alkenu (268 kJ mol^{-1}).

Zbog prisustva dvije π veze, alkini učestvuju uglavnom u istim reakcijama kao alkeni, ali pokazuju veću reaktivnost. Više podataka o reakcijama i dobijanju alkena može se naći u klasičnim udžbenicima organske hemije.

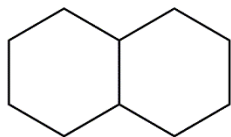
ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

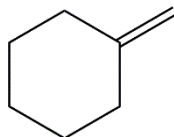
Kako sljedeća jedinjenja reaguju sa HBr, nacrtajte strukturu i imenujte glavni proizvod:



(a)



(b)



(c)

EKSPERIMENTALNI DIO

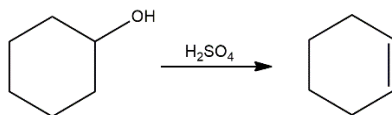
Eksperiment 1. Dokazne reakcije na alkene

Baeyerov test. U epruvetu se sipa 0,1-0,2 mL ispitivanog uzorka, 2 mL destilovane vode ili acetona i, kap po kap, 1% vodeni rastvor KMnO_4 uz snažno mućkanje. Obezbojavanje rastvora predstavlja dokaz za prisustvo dvostruke ili trostruke veze u uzorku.

Reakcija sa Denigesovim reagensom. Reagens se priprema tako što se u balon sipa 1 L destilovane vode i pažljivo doda 200 mL konc. H_2SO_4 , uz stalno hlađenje balona. U topli rastvor doda se, u malim porcijama, 50 g HgO , uz neprestano miješanje i umjereno zagrijavanje. Ostaviti da se talog slegne i rastvor dekantovati ili procijediti kroz filter od sinterovanog stakla. U epruvetu se sipa 0,1-0,2 mL ispitivanog uzorka i 2 mL reagensa, pri čemu se, u slučaju pozitivne probe, izdvaja žuti talog koji se ne rastvara u HCl . Pozitivnu reakciju daju i ketoni, amidi i tercijarni alkoholi.

Adicija halogena. U epruvetu se sipa 0,1-0,2 mL ispitivane supstance, rastvori se u 2 mL CCl_4 i dodaje kap po kap, uz snažno mućkanje, rastvor Br_2 u CCl_4 . Reakcija se smatra pozitivnom ako se utroši više od dvije kapi rastvora broma do zadržavanja boje duže od 1 minuta.

Eksperiment 2. Sinteza cikloheksena



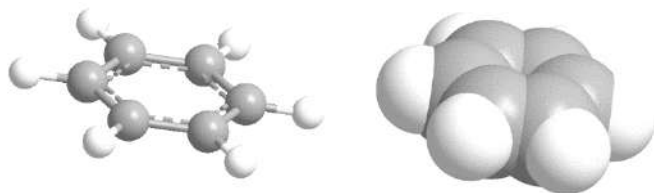
20 g cikloheksanola i 6 mL konc. sumporne kiseline se sipa u balon sa okruglim dnom zapremine 250 mL i doda se nekoliko komadića poroznog porcelana i spoji aparatura za destilaciju. Balon se zagrijava preko uljanog kupatila do temperature od 130-140 °C. Destilacija se zaustavi kada ostane mala količina reakcione smješe i počne izdvajanje sumpor-dioksida karakterističnog mirisa. Destilat se prebaci u lijevak za odvajanje, zasiti se natrijum-hloridom i zatim tretira sa 2 mL 5% natrijum-karbonata da se neutrališu tragovi slobodne sumporne kiseline. Dva sloja se odvoje ispuštanjem donjeg vodenog sloja i izlivanjem sirovog cikloheksena u erlenmajerov sud manje zapremine u koji se doda 3-4 g sredstva za sušenje, anh. kalcijum-hlorida ili anh. magnezijum-sulfata. Osušeni cikloheksen se procijedi i destiluje, pri čemu se sakuplja frakcija koja destiluje na 81-83 °C. Redestilacijom se dobija 12-13 g čistog cikloheksena.

Aromatični ugljovodonici

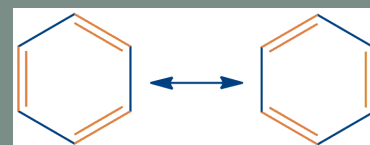
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Pojam aromatičnosti počeo se prvobitno koristiti za opisivanje mirisnih supstanci kao što su benzaldehid (iz višanja, bresaka i badema), toluen (iz tzv. *tolu* balzama) i benzen (iz destilata uglja), iako se danas u klasu aromatičnih ugljovodonika ubrajaju isključivo organska jedinjenja koja sadrže *benzenov prsten*. Benzen, C_6H_6 , je najjednostavnije aromatično jedinjenje i predstavlja šestočlani prsten sa tri konjugovane dvostruke veze. Svi ugljenikovi atomi u benzenu su sp^2 -hibridizovani, pa je to planaran molekul, sa uglovima veza od 120° , čija se struktura može prikazati sa dvije rezonantne forme, mada se često za opisivanje aromatičnosti koristi i struktura sa krugom u pravilnom šestouglu, pri čemu krug predstavlja šest delokalizovanih π elektrona.

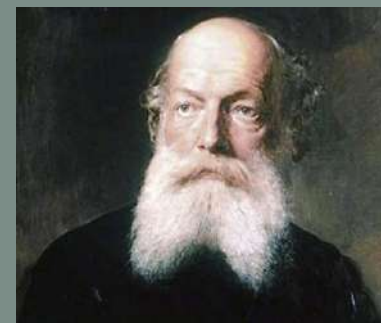
Veliki broj prirodnih jedinjenja sadrži najmanje jedan aromatični prsten u svojoj strukturi. Vanilin je trivijalno ime 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, koji je glavni sastojak sjemena vanilije. Na tržištu se uglavnom koristi jeftiniji sintetički vanilin. Ibuprofen, (2-[4-(2-metilpropil)fenil]propanska kiselina), primjer je aromatičnog jedinjenja i jedan je od najčešće korištenih lijekova protiv bola i povišene temperature. Na benzenov prsten se mogu uvesti različiti supstituenti kao što su halogeni (Cl, Br, I), nitro-grupa ($-NO_2$), sulfo- ($-SO_3H$), hidroksilna ($-OH$), alkil- ($-R$) i acil-grupa ($-COR$). Na taj način je moguće, polazeći od nekoliko jednostavnih jedinjenja, sintetisati više hiljada različitih aromatičnih jedinjenja. Reaktivnost supstituisanih aromatičnih jedinjenja veoma zavisi od njihove strukture. Proučavanje reaktivnosti aromatičnih jedinjenja je zato najbolji izbor za uspostavljanje veze između strukture i reaktivnosti u organskoj hemiji. Poznavanje ovih odnosa ključno je za razumijevanje puteva sinteze mnogih bioloških molekula, kao i laboratorijske sinteze farmaceutskih preparata i njihovog fiziološkog djelovanja.



Slika 69. Modeli strukture benzena

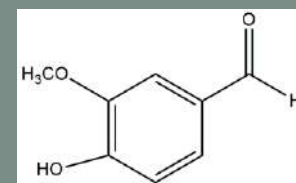


Benzen

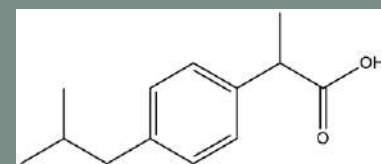


Friedrich August Kekule

(1829 – 1896) bio je njemački hemičar koji je prvi predložio cikličnu strukturu benzena. Otkrio je valencu ugljenika i bio prvi naučnik koji je predložio da se valenca može koristiti za analizu veza u organskim molekulima.

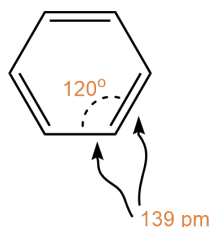


Vanilin



Ibuprofen

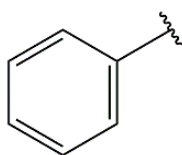
Svojstva i nomenklatura



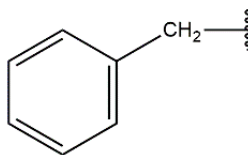
Dužina i uglovi veza u benzenu

Hemijska svojstva benzena su posljedica njegove specifične strukture. Benzen je ciklično i konjugovano jedinjenje. Benzen je neuobičajeno stabilna molekula čija je toplota hidrogenizacije (-206 kJ mol^{-1}) za 150 kJ mol^{-1} niža od vrijednosti koja bi bila očekivana za konjugovani ciklični trien (356 kJ mol^{-1}).

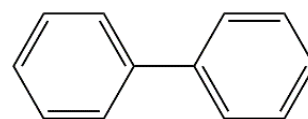
Eksperimentalno je dokazano da je benzen potpuno simetričan molekul u kome su sve C-C veze jednake dužine od 139 pm što predstavlja vrijednost između dužine proste (154 pm) i dvostruke (134 pm) veze.



Fenil-grupa



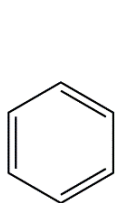
Benzil-grupa



Bifenil

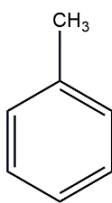
Slika 70. Rezonantne strukture benzena, fenil- i benzil-grupa, struktura bifenila

Za potpuno opisivanje aromatičnosti koristi se pravilo njemačkog fizikohemičara Ericha Hückela. Hückelovo ili tzv. $4n+2$ pravilo glasi da se neki molekul može smatrati aromatičnim samo kada ima planaran, konjugovan π elektronski sistem sa ukupno $4n+2$ π elektrona, gdje je n cijeli broj. To znači da samo molekuli sa $2, 6, 10, 14, 18, \dots$ π elektrona mogu biti aromatični. Molekuli sa $4n$ π elektrona ($4, 8, 12, 16, \dots$) ne mogu biti aromatični čak ni kad su ciklični sa planarnom strukturom i sadrže konjugovane dvostruke veze. Može se reći da planaran, konjugovan molekul sa $4n$ elektrona predstavlja *antiaromatičan* sistem, jer delokalizacija elektrona vodi njegovoj destabilizaciji.



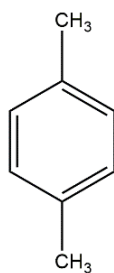
Benzen

$T_k = 80^\circ \text{C}$



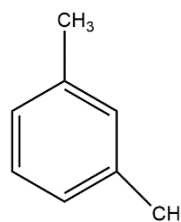
Toluen

$T_k = 111^\circ \text{C}$



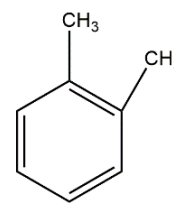
p-Ksilen

$T_k = 138^\circ \text{C}$



m-Ksilen

$T_k = 139^\circ \text{C}$



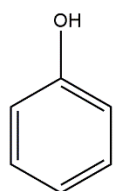
o-Ksilen

$T_k = 144^\circ \text{C}$

Slika 71. Primjeri strukture aromatičnih jedinjenja

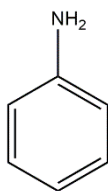
Glavni izvori jednostavnih aromatičnih ugljovodonika su kameni uglj i nafta. Ugalj je izuzetno složena smješa kondenzovanih, policikličnih aromatičnih jedinjenja. Termičkim razlaganjem kamenog uglja na 1000 °C bez prisustva vazduha nastaje katran kamenog uglja, smješa isparljivih proizvoda, čijom frakcionom destilacijom mogu da se dobiju benzen, toluen, ksilen, naftalen itd. Nafta sadrži uglavnom alkane i relativno malo aromatičnih jedinjenja, koja se u većoj količini mogu formirati tek pri preradi nafte, kada se pod visokim pritiskom prevode preko katalizatora na oko 500 °C.

Monosupstituisani benzeni se sistemski imenuju kao i ostali ugljovodonici, pri čemu je osnova imena benzen. Npr. C_6H_5Br je brombenzen, $C_6H_5NO_2$ je nitrobenzen i $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ je propilbenzen. Alkil-supstituisani benzeni su tzv. areni. Ako je alkil-supstituent manji od prstena (šest ili manje C atoma), aren se imenuje kao alkil-supstituisani benzen. Ako je alkil-supstituent veći od prstena (sedam ili više C atoma), aren se imenuje kao fenil-supstituisani alkan. Ime fenil-grupe (Ph) izvedeno je od grčke riječi *phainein* (sjaj), u čast otkrića benzena (Michael Faraday, 1825) u uljnom ostatku gorivog gasa u londonskim uličnim svjetilkama. Za disupstituisane benzene u zavisnosti od međusobnog položaja supstituenata koriste se prefiksi: *orto-* (*o-*) (1,2), *meta-* (*m-*) (1,3) ili *para-* (*p-*) (1,4) (Slika 71). Za aromatična jedinjenja je karakterističan veliki broj nesistemskih imena. IUPAC dozvoljava upotrebu nekih od njih (Slika 72).



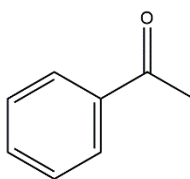
Fenol

$T_t = 43\text{ °C}$



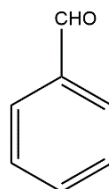
Anilin

$T_k = 184\text{ °C}$



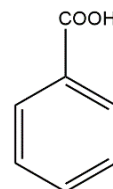
Acetofenon

$T_t = 21\text{ °C}$



Benzaldehid

$T_k = 178\text{ °C}$



Benzoeva kiselina

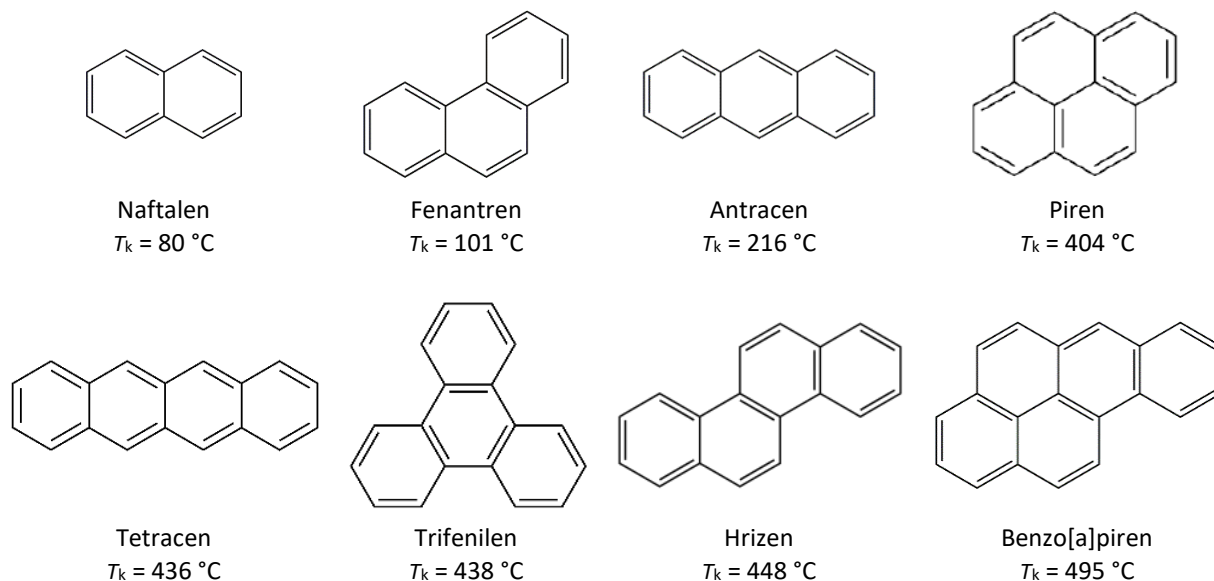
$T_t = 122\text{ °C}$

Slika 72. Primjeri nesistemskih imena aromatičnih jedinjenja koje dozvoljava IUPAC

Hückelovo pravilo je striktno primjenjivo samo na monociklične sisteme, ali se generalni koncept aromatičnosti može proširiti na policiklična jedinjenja. Naftalen i drugi policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) su rezonantno stabilizovani energijom od približno 250 kJ mol⁻¹ (60 kcal mol⁻¹). Takođe, naftalen sporo reaguje sa elektrofilima dajući supstitucione proizvode.

Mnoga PAH jedinjenja su dokazano karcinogena. Prve sumnje da rak kod čovjeka može uzrokovati ova vrsta jedinjenja izrazio je još 1775. godine Percival Pott, hirurg u londonskoj bolnici Svetog Bartolomeja, koji je prepoznao da su dimnjačari skloni oboljevanju od raka testisa. Od tada su provedena mnoga istraživanja kondenzovanih aromatičnih jedinjenja, a posebno je dobro izučen benzo[a]piren, koji nastaje sagorijevanjem

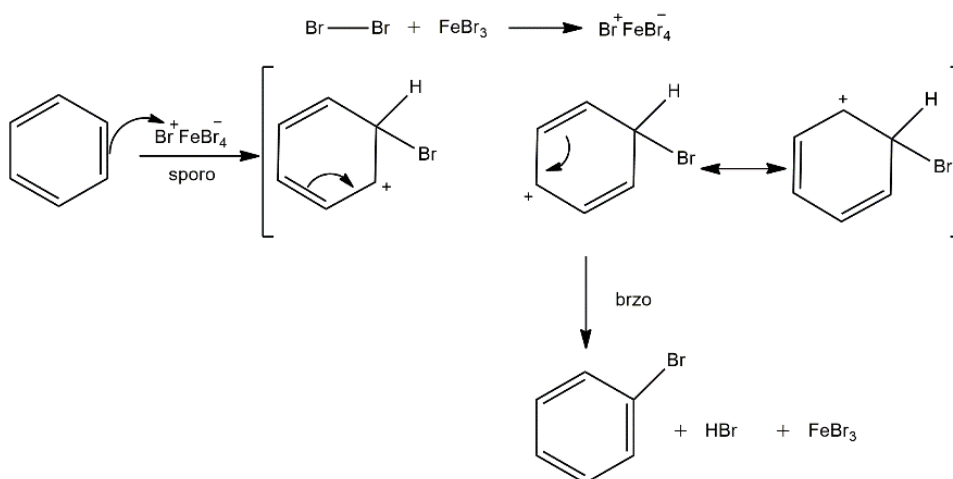
organskih materijala, kao što su gorivo, lož-ulje i mazut, zatim spaljivanjem otpada, u šumskim požarima, gorenjem duvanskih proizvoda, pa čak i pečenjem mesa na roštilju. Procjenjuje se da je godišnja emisija ove supstance u svijetu reda veličine desetina hiljada tona.



Slika 73. Neka polciklična aromatična jedinjenja (PAH)

Reakcije aromatičnih jedinjenja

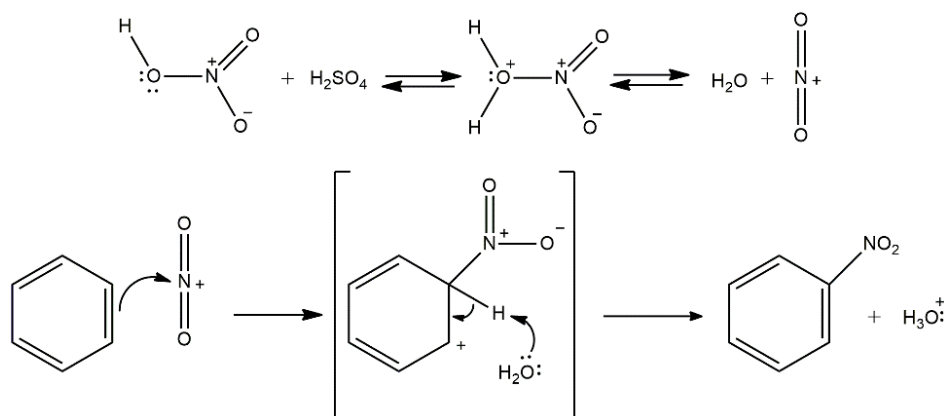
Na aromatični prsten mogu se uvesti različiti supstituenti reakcijama iz grupe elektrofilnih aromatičnih supstitucija. Za elektrofilne aromatične supstitucije karakteristično je obavezno prisustvo katalizatora.



Slika 74. Reakcija elektrofilne aromatične supstitucije – bromovanje

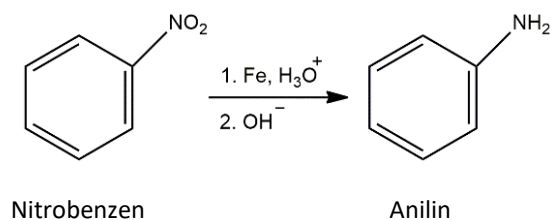
Npr. za *reakciju bromovanja* benzena pomoću Br_2 neophodno je prisustvo katalizatora kao što je FeBr_3 (Lewisova kiselina), jer sam brom nije dovoljno elektrofilan da izvrši reakciju supstitucije. Ovaj katalizator čini molekul Br_2 , koji predstavlja elektrofil u reakciji, još elektrofilnijim kroz dodatnu polarizaciju i nastanak $\text{FeBr}_4\text{-Br}^+$ kompleksa. Kompleksni $\text{FeBr}_4\text{-Br}^+$ reaguje sa nukleofilnim benzenovim prstenom dajući nearomatični karbokatjonski intermedijer, koji je dvostruko alilni i ima tri rezonantne forme (Slika 74).

Slično kao brom, hlor i jod se, takođe, mogu uvesti na aromatični prsten reakcijom elektrofilne aromatične supstitucije. Međutim, fluor je suviše reaktivan, pa se direktnim fluorovanjem dobijaju monofluoraromatični proizvodi u veoma niskom prinosu. Aromatični prsten reaguje sa Cl_2 u prisustvu FeCl_3 katalizatora dajući hlorbenzene, kao i kada reaguju Br_2 i FeBr_3 . Sam jod je nereaktivan prema aromatičnom prstenu, pa je potrebno koristiti oksidaciono sredstvo kao vodonik-peroksid ili CuCl_2 . Ove supstance ubrzavaju reakciju jodovanja oksidujući I_2 u elektrofilniji oblik, I^+ . Aromatični prsten zatim reaguje sa I^+ dajući supstitucioni proizvod.



Slika 75. Reakcija elektrofilne aromatične supstitucije – nitrovanje

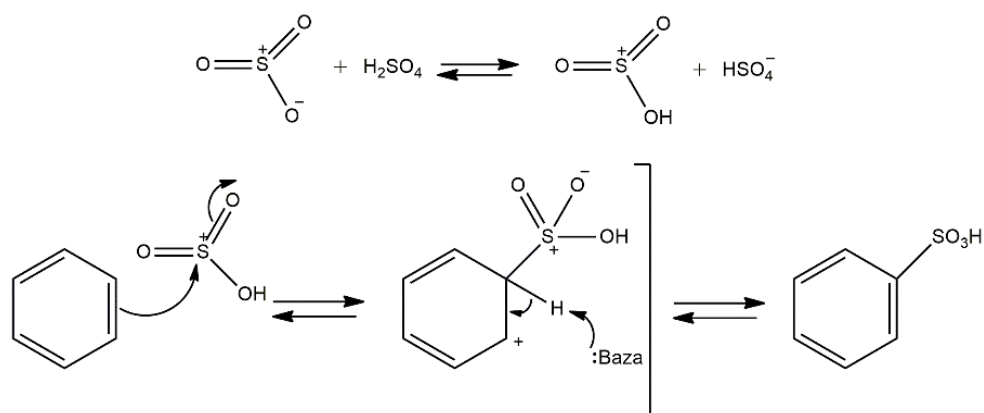
Aromatično nitrovanje. Aromatični prsten se može nitrovati smješom koncentrovane nitratne i sumporne kiseline. Elektrofil u reakciji je nitronijum-jon, NO_2^+ , koji se dobija protonovanjem HNO_3 uz gubitak vode. Nitronijum-jon reaguje sa benzenom i daje karbokatjon, a gubitkom H^+ iz ovog intermedijera nastaje neutralni supstitucioni proizvod, nitrobenzen.



Slika 76. Reakcija redukcije nitrobenzena

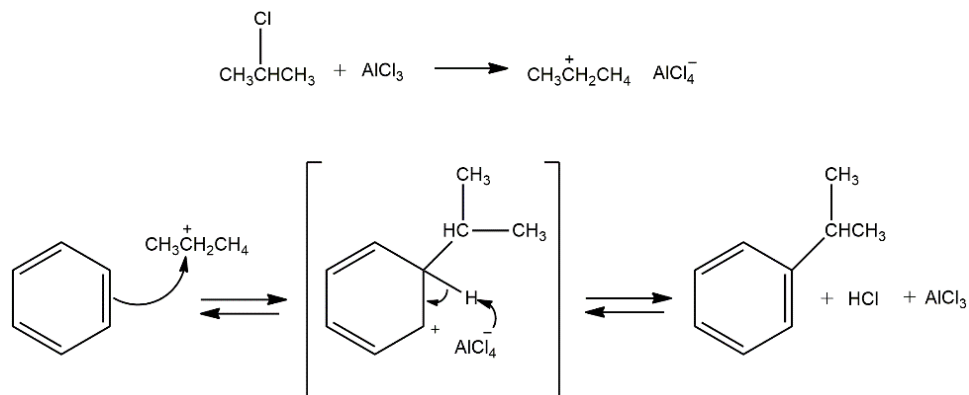
U prirodi se ne odvija nitrovanje aromatičnog prstena, ali je od izuzetne važnosti u laboratorijama. Nitro-supstituisani proizvodi mogu se redukovati u prisustvu redukcionih sredstava kao što su Fe, Sn ili SnCl_2 pri čemu nastaju aril-amini, ArNH_2 . Uvođenje amino-grupe u aromatični prsten dvostepenom sekvencom nitrovanje/redukcija je posebno važno u industrijskim sintezama mnogih boja i lijekova (Slika 76).

Aromatično sulfonovanje. Aromatični prsten se sulfonuje u prisustvu dimeće sumporne kiseline, smješe H_2SO_4 i SO_3 . Reaktivni elektrofil je HSO_3^+ ili neutralni SO_3 , zavisno od reakcionih uslova, a supstitucija se odvija preko istog dvostepenog mehanizma (Slika 77). Reakcija sulfonovanja je reverzibilna u zavisnosti od uslova reakcije. Sulfonovanje je favorizovano u jakim kiselinama, a desulfonovanje u vrućim, razblaženim vodenim rastvorima kiselina.



Slika 77. Reakcija elektrofilne aromatične supstitucije - sulfonovanje

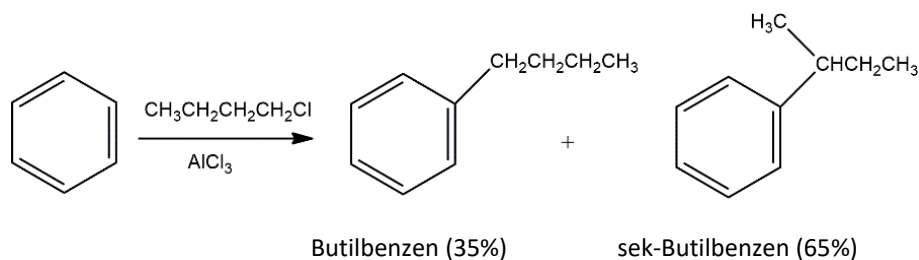
Friedel-Craftsova reakcija. Jedna od najčešće korišćenih reakcija elektrofilne aromatične supstitucije je reakcija alkilacije, odnosno uvođenja alkil-grupe u aromatični prsten. Reakcija je nazvana po hemičarima koji su je otkrili 1877. godine, Charlesu Friedelu i Jamesu Craftsu.



Slika 78. Reakcija elektrofilne aromatične supstitucije - alkilovanje

Friedel-Craftsova reakcija se izvodi tretiranjem aromatičnog jedinjenja halogenalkanom, RCl , u prisustvu katalizatora, AlCl_3 da bi se dobio elektrofilni karbokatjon, R^+ (Slika 78). Prisustvo AlCl_3 kao katalizatora neophodno je da se omogući reakcija disocijacije halogenalkana.

Iako se veoma često koristi, Friedel-Craftsovo alkilovanje ima nekoliko ograničenja. Aromatični i vinil-halogenidi ne reaguju u ovoj reakciji, jer bi odgovarajući karbokatjoni bili nestabilni. Osim toga, Friedel-Craftsova reakcija ne može se izvoditi na aromatičnom prstenu koji je supstituisan jakim elektron-akceptorskim grupama, kao što su karbonilna ($-\text{C}=\text{O}$) ili amino-grupa ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$). Treće ograničenje reakcije je to što je reakciju veoma teško zaustaviti nakon prvog koraka supstitucije. Kada se na prsten uvede prva alkil-grupa, sljedeći korak alkilovanja je lakši, jer prva alkil-grupa aktivira aromatični prsten prema Friedel-Craftsovoj reakciji. Takođe, u toku Friedel-Craftsove reakcije ponekad može doći do preuređenja strukture elektrofilnog alkil-karbokatjona, naročito ako se koriste primarni halogenalkani (Slika 79).



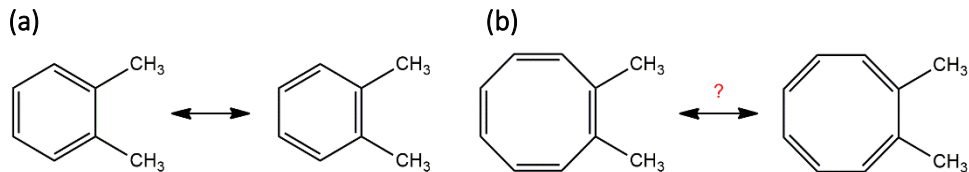
Slika 79. Preuređenje strukture tokom reakcije alkilovanja

Supstituenti na aromatičnom prstenu veoma utiču na orijentaciju reakcije prilikom uvođenja drugog supstituenta. Moguće je dobiti tri različita disupstituisana proizvoda: *-orto*, *-meta* i *-para* i oni se obično ne formiraju u jednakim količinama. Priroda već prisutnog supstituenta određuje položaj drugog supstituenta. Supstituenti se mogu klasifikovati u tri grupe: *orto*- i *para*-dirigujući aktivatori ($-\text{R}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NHCOCH}_3$), *orto*- i *para*-dirigujući dezaktivatori ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$) i *meta*-dirigujući dezaktivatori ($-\text{CHO}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$).

Detaljno razmatranje uticaja različitih supstituenata na reakciju elektrofilne aromatične supstitucije prevazilazi okvire ovog teksta i može se naći u klasičnoj literaturi iz organske hemije.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1. Strukture *o*-ksilena (a) se mogu prikazati kao dva rezonantna oblika. Da li se isto može reći za strukture (b)? Imenujte sistemski strukture (a) i (b).



Zadatak 2.

Napišite strukturne formule jedinjenja koja su opisana:

(a) C_9H_{12} , daje samo jedan proizvod reakcijom supstitucije vodonika na aromatičnom prstenu bromom, $C_9H_{11}Br$.

(b) $C_{10}H_{14}$, daje dva proizvoda, $C_{10}H_{13}Cl$, u reakciji supstitucije vodonika na aromatičnom prstenu hlorom.

Zadatak 3.

Piridin je planaran, heksagonalan molekul sa uglovima veza od 120° . Slično benzenu, piridin podliježe reakcijama supstitucije, ali ne i adicije. Nacrtajte strukturu piridina i njegove *p* orbitale i, na osnovu toga, objasnite ova svojstva.

Zadatak 4.

Napišite strukture na osnovu imena odgovarajućih jedinjenja ?

(a) 3-Metil-1,2-benzendiamin (b) 1,3,5-Benzentriol

(c) 3-Metil-2-fenilheksan (d) *o*-Aminobenzoeva kiselina

(e) *m*-Bromofenol (f) 2,4,6-Trinitrofenol (pikrinska kiselina)

EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperiment 1. Dokazne reakcije na aromatična jedinjenja

Reakcija fenola sa FeCl_3 . U epruvetu se sipa oko 100 mg uzorka, 2 mL vode ili smješe voda/etanol i nekoliko kapi 1% vodenog ili alkoholnog rastvora FeCl_3 . Pojava boje, osim žute ili narandžaste, predstavlja dokaz za prisustvo fenola.

Liebermanova reakcija. U epruvetu se sipa oko 100 mg uzorka, 100 mg NaNO_2 i, kap po kap, 1 mL konc. H_2SO_4 . Epruveta se promućka i blago zagrije, a zatim se ohladi i doda 10 mL destilovane vode. Pojava intenzivne plave, ljubičaste ili zelene boje dokazuje prisustvo fenola.

Ekperiment 2. Destilacija pod sniženim pritiskom

Aromatična jedinjenja po pravilu ključaju na relativno visokoj temperaturi. Za prečišćavanje toluena, izomernih ksilena i izomernih krezola koristiti destilaciju pod sniženim pritiskom.

Organska jedinjenja koja imaju visoku tačku ključanja, tokom destilacije na atmosferskom pritisku mogu da se raspadaju, oksiduju, promijene strukturu ili učestvuju u hemijskim reakcijama sa prisutnim nečistoćama. U ovakvim slučajevima prečišćavanje supstance uspješno se izvodi *destilacijom pod sniženim pritiskom* ili tzv. *vakuum destilacijom*, čime se znatno snižava njena temperatura ključanja.

Za vakuum destilaciju mogu se koristiti aparature za običnu ili frakcionu destilaciju sa određenim modifikacijama. Snižen pritisak postiže se povezivanjem aparature na vodenu ili uljanu vakuum pumpu što zavisi od potrebnog vakuuma. Sa vodenom pumpom vrijednost vakuuma koji se može postići zavisi od temperature i pritiska vode u sistemu i obično je oko 20 mm Hg. Uljane pumpe se koriste za postizanje vakuuma ispod 1 mm Hg. Svi šlifovani spojevi prije početka rada moraju se pažljivo podmazati vakuum mašću. Zagrijavanje balona za destilaciju smije početi tek kada se u aparaturi uspostavi vakuum i kad prestane izdvajanje svih lako isparljivih supstanci. Najbolje je koristiti uljana kupatila, koja omogućavaju ravnomjerno zagrijavanje površine balona. Između aparature i vakuum pumpe obično se postavlja trokraka slavina, a pri radu sa uljanim pumpama i sigurnosna boca, tzv. trap.

Na kraju destilacije prvo se isključuje zagrijavanje, dok se aparatura ostavi pod vakuumom sve dok se ne ohladi do sobne temperature. Tada se laganim otvaranjem slavine izjednači pritisak u aparaturi sa atmosferskim pritiskom, nakon čega se aparatura može rastaviti. Tačnu temperaturu ključanja neke supstance pod sniženim pritiskom nije moguće izračunati, jer je odnos tačke ključanja i pritiska različit za različite klase jedinjenja. Za približno izračunavanje temperature ključanja koriste se empirijske jednačine. Temperatura ključanja na određenom pritisku ili obrnuto, ako je poznata temperatura na kojoj dato jedinjenje ključa na atmosferskom pritisku, može se približno odrediti korišćenjem grafika prikazanog u Prilogu 1.

Halogenalkani. Mehanizmi organskih reakcija

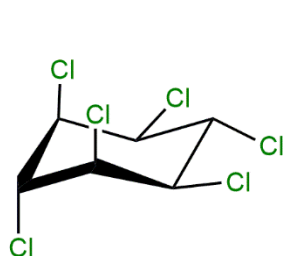
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Pojam funkcionalnih grupa uveden je na početku razmatranja problematike organske hemije i do sada su, kao funkcionalne grupe, proučavane samo višestruke C-C veze. U udžbenicima organske hemije, poglavlje o halogenalkanima tradicionalno se fokusira na značaj funkcionalnih grupa i uticaj prisustva elektronegativnog atoma u strukturi organskog jedinjenja na njegova svojstva i reaktivnost. Ova jedinjenja nisu česta u prirodi, postoji tek oko 5000 halogenalkana, koji su izolovani iz algi i drugih morskih organizama.

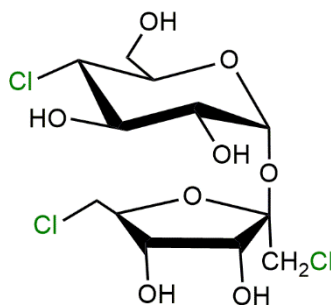
Iako je njihova upotreba ranije bila veoma široka, veliki broj halogenalkana izbacuje se iz široke upotrebe zbog njihovog uticaja na životnu sredinu. Dihlordifluormetan je bezbojan gas poznat kao Freon-12 ili CFC (*chlorofluorocarbon* halogenmetan) koji se koristio kao fluid u rashladnim uređajima i pogonski gas u sprejevima. U skladu s Montrealskim protokolom, zbog štetnog uticaja na ozonski omotač, u razvijenim zemljama zabranjena je njegova proizvodnja 1996. godine, a, kasnije, 2010. godine, i u zemljama u razvoju. Jedina dozvoljena upotreba je u sredstvima za usporavanje vatre u podmornicama i avionima.

Brommetan (metilbromid) je nezapaljivi gas bez boje i mirisa. Široko se koristio kao pesticid do početka XXI vijeka, sve dok većina zemalja nije ukinula njegovu proizvodnju zbog negativnog uticaja na ozonski omotač.

Suhraloza je vještački zaslađivač i zamjena za šećer. Koristi se kao aditiv za hranu oznake E955. Dobija se hlorovanjem saharoze (Poglavlje XIX) i približno je oko 600 puta slađa od saharoze.



Lindan

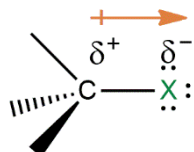


Suhraloza

Slika 80. Primjeri cikličnih hlorovanih ugljovodonika

Svojstva i nomenklatura

Halogenalkani ili haloalkani su klasa organskih jedinjenja koja sadrže jedan ili više atoma halogena, X (F, Cl, Br, I) vezanih za atom ugljenika, pri čemu se atom halogena smatra *funkcionalnom grupom*. Zbog velike razlike u elektronegativnosti između ugljenika i halogena, veza koja se uspostavlja je izrazito polarizovana sa parcijalnim pozitivnim naelektrisanjem na atomu ugljenika i negativnim parcijalnim naelektrisanjem na atomu halogena.



Dužina i dipolni momenat C-X veze opadaju sa porastom atomskog broja, odnosno dimenzija atoma halogena u nizu $F > Cl > Br > I$, što dovodi i do opadanja jačine veze (Tabela 14).

Tabela 14. Karakteristike C-X veze u molekulima različitih halometana

Halometan	Dipolni momenat (D)	Dužina veze (pm)	Jačina veze (kJ mol^{-1})	Temperature ključanja ($^{\circ}\text{C}$)
CH_3F	1,85	139	452	-78,4
CH_3Cl	1,87	178	351	-24,2
CH_3Br	1,81	193	293	3,6
CH_3I	1,62	214	234	42,4

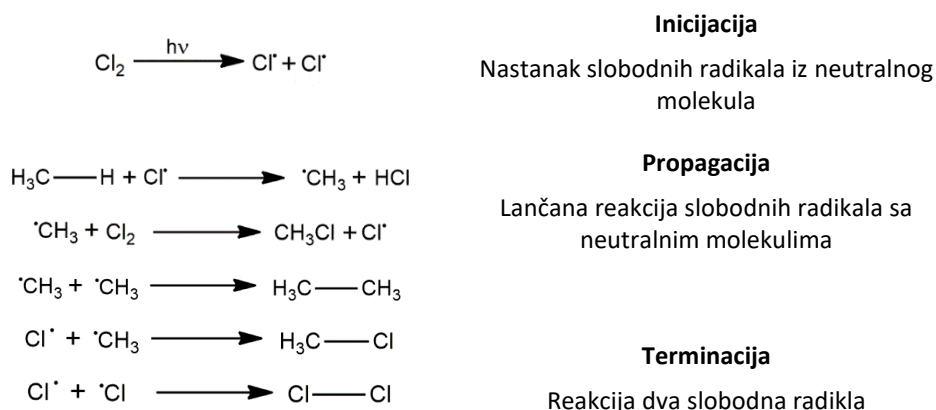
Temperature ključanja halogenalkana se povećavaju sa povećanjem dimenzija atoma halogena. Ovaj fenomen posljedica je jačih Londonovih, disperzionih interakcija kod atoma većih dimenzija. Londonove interakcije su utoliko jače ukoliko elektroni u spoljašnjim orbitalama osjećaju manji uticaj jezgra, što čini da je atom polarizabilniji pod uticajem spoljašnjeg električnog polja. Dakle, što je atom ili atomska grupa polarizibilnija, to će efikasnije uspostavljati Londonove interakcije, a temperature ključanja će biti više.

Mehanizmi organskih reakcija. Dobijanje halogenalkana

Mehanizam je način na koji se neka reakcija odigrava, pri čemu se koriste zakrivljene strelice za kretanja elektrona. Većina reakcija (više od 90%) u organskoj hemiji su polarne i uključuju naelektrisane čestice u nekoj od svojih faza. Ostale važne reakcije su one koje se odigravaju preko slobodnih radikala i periciklične reakcije, koje uključuju nastajanje cikličnih prelaznih stanja.

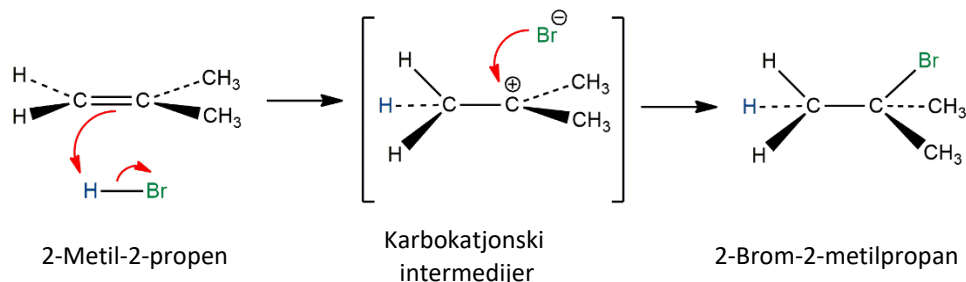
Halogenalkani se mogu dobiti reakcijama halogenovanja alkana, adicijom halogenvodoničnih kiselina, HX, ili molekula halogena, X₂, na dvostruku vezu alkena, kao i reakcijom supstitucije hidroksilne grupe alkohola u prisustvu različitih reagenasa.

Halogenovanje alkana odigrava se preko slobodnoradikalskog mehanizma u reakciji koju inicira ultraljubičasto zračenje, pri čemu reaktivnost halogena raste u nizu I₂ < Br₂ < Cl₂ < F₂. Reakcija halogenovanja, npr. hlorovanja alkana odvija se u tri faze. U prvoj fazi, *inicijaciji*, pod uticajem svjetlosti dolazi do homolitičkog raskidanja kovalentne veze u molekulu hlora i početnog stvaranja slobodnih radikala. U sljedećoj fazi, *propagaciji*, slobodni radikali reaguju sa alkanom i/ili hlorom, nastaje haloalkan i novi slobodni radikal, što omogućava lančani karakter reakcije. Reakcija se završava u fazi *terminacije*, gdje međusobnom reakcijom dva radikala dolazi do njihovog uklanjanja iz reakcionog sistema, čime se reakcija postepeno zaustavlja.



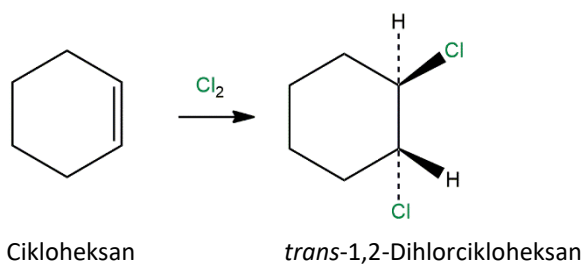
Slika 81. Mehanizam reakcije halogenovanja alkana preko slobodnih radikala

Adicija halogena na alkene. U zavisnosti od korištenog reagensa *adicijom na alkene* mogu se dobiti halogenalkani (kada se koristi HX) ili vicinalni dihalogenalkani (kada se koristi X₂). Reakcija se odvija preko *mehanizma elektrofilne adicije* na dvostruku vezu (Slika 82). Reakcija adicije HX na dvostruku vezu nesimetričnih alkene odvija se prema *Markovnikovljevom pravilu* gdje se atom halogena vezuje za više supstituisan ugljenikov atom dvostruke veze.



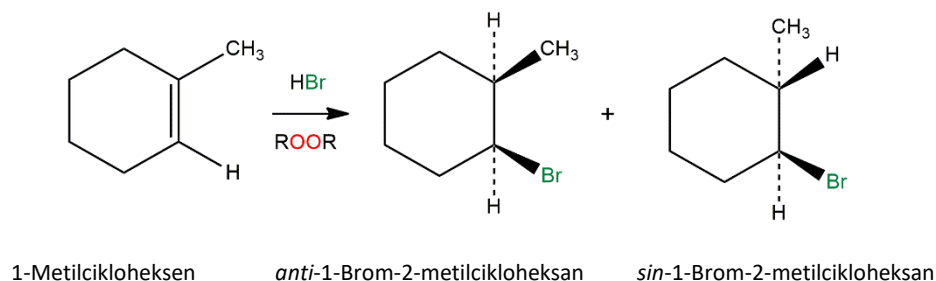
Slika 82. Elektrofilna adicija molekula HBr na dvostruku vezu alkene odvija se prema Markovnikovljevom pravilu

U prisustvu molekula halogena dobijaju se vicinalni dihalogenidi (1,2-dihalogenidi) u tzv. *anti*-adiciji gdje se dva atoma halogena adiraju sa suprotnih strana dvostruke veze (Slika 83).



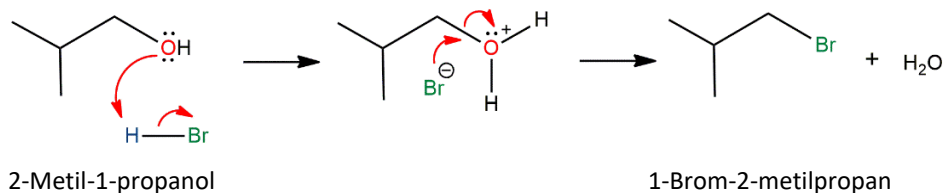
Slika 83. Elektrofilna adicija molekula Cl_2 na dvostruku vezu alkena odigrava se kao *anti*-adicija

Postoje primjeri kada se u prisustvu odgovarajućih reagenasa, reakcija adicije HX na dvostruku vezu može se odigravati prema tzv. *anti*-Markovnikovljevom pravilu, gdje se atom halogena vezuje za manje supstituisan ugljenikov atom dvostruke veze, kao što je prikazano na Slici 84.



Slika 84. Slobodnoradikalaska adicija molekula HBr na dvostruku vezu alkena odigrava se kao *anti*-Markovnikovljeva adicija

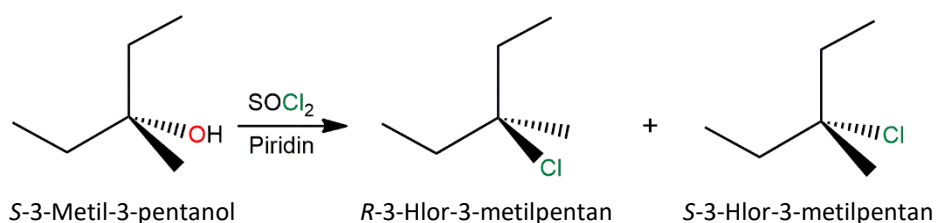
Reakcije supstitucije alkohola u prisustvu halogenovodoničnih kiselina može se odvijati preko različitih mehanizama u zavisnosti od strukture alkohola, vrste reagensa i prirode reakcione sredine. Primarni alkoholi u aprotičnim uslovima reaguju *preko* $\text{S}_{\text{N}}2$ mehanizma (Slika 85).



Slika 85. Sintaza halogenalkana iz primarnih alkohola odvija se preko $\text{S}_{\text{N}}2$ mehanizma

Sekundarni i tercijsni alkoholi pri nižim temperaturama reaguju sa HX preko S_N1 mehanizma i daju supstitucioni proizvod. Međutim, pri ekstremnijim reakcionim uslovima mogu se odvijati kompetitivne reakcije eliminacije i premještanja karbokatjona. Da bi se izbjegle ove konkurentske reakcije za dobijanje halogenalkana vrlo često se koriste fosfor-tribromid, PBr_3 , u etru i tionil-hlorid, $SOCl_2$ u piridinu.

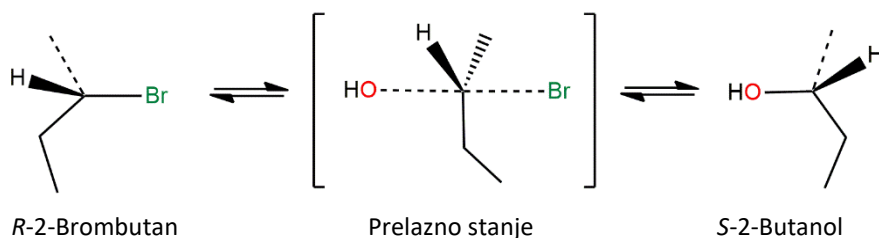
Kada su polazni alkoholi optički aktivni, prilikom S_N2 reakcije potpuno se mijenja konfiguracija asimetričnog centra, dok pri S_N1 mehanizmu u određenom stepenu dolazi do racemizacije, tako da je proizvod reakcije smješa enantiomera halogenalkana (Slika 86).



Slika 86. Sinteza halogenalkana iz tercijsnih alkohola S_N1 reakcijom

Reakcije halogenalkana

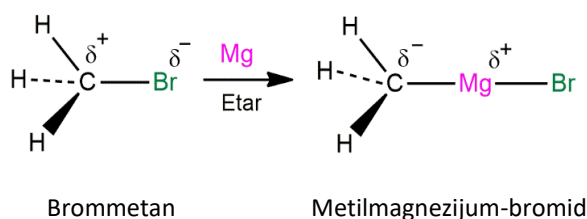
Primarni halogenalkani podliježu reakcijama nukleofilne supstitucije prema S_N2 mehanizmu (Slika 87), dok sekundarni i tercijsni halogenalkani reaguju sa pogodnim nukleofilima i daju supstitucione proizvode prema S_N1 mehanizmu.



Slika 87. Reakcija halogenalkana uz promjenu konfiguracije preko S_N2 mehanizma

Reakcioni uslovi, svojstva supstrata (reagensa) i struktura halogenalkana veoma utiču na način odigravanja reakcije, kao i na mogućnost odigravanja kompetitivnih reakcija eliminacije. Detalji mehanizama reakcija nukleofilne supstitucije i eliminacije prevazilaze okvire ovog teksta i mogu se naći u standardnoj literaturi iz oblasti organske hemije. Halogenalkani su najvažniji polazni materijal za dobijanje organometalnih jedinjenja, koja su glavni izvor nukleofilnih intermedijera u kojima je parcijalno negativno naelektrisanje locirano na atomu ugljenika. Atom ugljenika u organometalnim jedinjenjima je izrazito *nukleofilan* i *bazan*.

Organomagnezijumova jedinjenja, tzv. *Grinjarev reagens* (Victor Grignard, 1871-1935), dobijaju se reakcijom magnezijuma sa halogenalkanom u inertnoj atmosferi i u nekom anhidrovanom aprotičnom rastvaraču, kao što je dietiletar ili tetrahidrofuran. Reakcija sinteze organomagnezijumovog jedinjenja - Grinjarevog reagensa iz halogenalkana prikazana je na Slici 88.



Slika 88. Sinteza organomagnezijumovog jedinjenja (Grinjarevog reagensa) iz halogenalkana

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Napišite strukturne formule jedinjenja čija su sistemska imena navedena:

- (a) *cis*-1-Brom-2-etilciklopentan (b) 3-Jod-2,2,4,4-tetrametilpentan
(c) 4-Bromo-4-etil-2-metilheksan (d) 2,3-Dihlor-4-metilheksan
-

EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperiment 1. Dokazne reakcije na halogenalkane

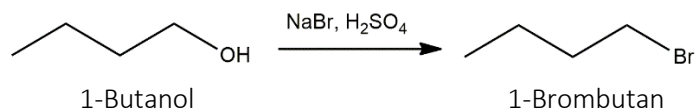
Reakcija sa AgNO_3 . U epruvetu sipati 2 mL 2% rastvora AgNO_3 u etanolu i 0,2 mL ispitivanog uzorka. Smješu ostaviti 5 minuta. Ako se ne izdvoji talog, smješu zagrijati do ključanja. Na izdvojeni talog dodati nekoliko kapi razbl. HNO_3 . Ako se talog ne rastvori, reakcija je pozitivna na prisustvo halogena.

Reakcija sa NaI . Reakcija se zasniva na rastvorljivosti NaI u acetonu. Ostali halogenidi nisu rastvorni. U epruvetu se sipa 1 mL rastvora NaI u acetonu i 2 kapi ispitivane supstance ili njenog acetonskog rastvora. Rastvor se promiješa i ostavi nekoliko minuta. Ako su prisutni hlor ili brom izdvojiće se talog ili će se rastvor obojiti mrkom bojom koja potiče od I_2 . Ponekad je potrebno ispitivani rastvor zagrijati.

Reakcija sa baznim rastvorom piridina. Jedinjenja sa $-\text{CX}_3$ ili $-\text{CHX}_2$ grupama zagrijavanjem u prisustvu piridina i NaOH daju bojenu reakciju, pri čemu je piridinski sloj obojen ružičasto. U epruvetu se sipa 3 mL 20% vodenog rastvora NaOH , 1 mL piridina i 1-2 kapi ispitivanog uzorka. Rastvor se zagrije do ključanja, a ako se boja ne pojavi odmah, sačeka se nekoliko minuta prije nego što se zaključi da je reakcija negativna.

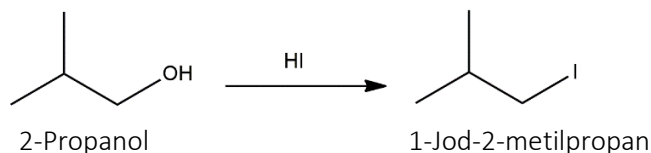
Beilsteinova reakcija. Uroniti bakarnu žicu u hloroform, a zatim unijeti u plamen koji se boji intenzivno zeleno. Reakciju daju i ostali halogenalkani.

Eksperiment 2. Sinteza primarnih halogenalkana (1-brombutan)



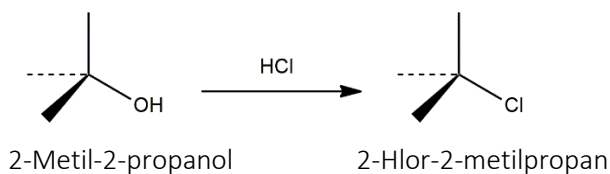
U balon zapremine 250 mL sipati 35 mL vode i oprezno, uz hlađenje i u porcijama, dodati 35 mL konc. H₂SO₄ i 30 g (37 mL, 0,4 mol) 1-butanola, promiješati i ponovo ohladiti. Zatim u jednoj porciji dodati 35 g KBr. Postaviti uspravni refluks-kondenzator i pažljivo zagrijavati preko uljanog kupatila dok se KBr potpuno ne rastvori, a zatim na temperaturi ključanja 1 h, pri čemu se reakciona smješa razdvaja u dva sloja. U ovom periodu formira se 1-brombutan gotovo kvantitativno, koji se izdvaja kao lakši, organski sloj. Nakon hlađenja, postavi se aparatura za destilaciju i destiluje 1-brombutan. Destilatu se doda jednaka zapremina konc. H₂SO₄ i smješa se prenese u lijevak za odvajanje, doda se kap vode kako bi se utvrdilo koji sloj je organski, a koji vodeni, a zatim se odvoji sloj 1-brombutana, koji se najprije ispira jednakom zapreminom vode, 5% NaOH i na kraju ponovo vode. Organski sloj se zatim suši sa 2-3 g anh. CaCl₂ ili MgSO₄ najmanje pola sata uz povremeno miješanje. Osušeni proizvod se filtrira i pažljivo destiluje, pri čemu se skuplja frakcija na 100-103 °C. Prinos iznosi oko 77 g (95%). Izračunati prinos i napisati mehanizam reakcije.

Eksperiment 3. Sinteza sekundarnih halogenalkana (1-jod-2-metilpropan)



U balon zapremine 250 mL sipati 15 g (19 mL, 0,25 mol) 2-propanola (izopropanol) i 225 g (132,5 mL) jodovodonične kiseline (57%). Destilovati sporo na temperaturi ključanja brzinom 1-2 kapi u sekundi, koristeći uljano ili vazdušno kupatilo, dok se zapremina reakcione smješe ne smanji približno na polovinu. Iz destilata grubo odvojiti lakši, gornji sloj 1-jod-2-metilpropana (oko 35 g), a vodeni sloj vratiti u balon, dodati još oko 50 mL vode i nastaviti destilaciju na već opisani način, pri čemu se dobija dodatna količina sirovog halogenalkana. Dobijeni sirovi 1-jod-2-metilpropan se spoji i u lijevku za odvajanje ispira sa jednakom zapreminom konc. HCl (2 puta), vodom, 5% rastvorom NaHCO₃ i vodom, a na kraju suši pomoću anh. CaCl₂. Osušeni proizvod se destiluje na 89 °C. Prinos je oko 35 g (82%). Izračunati prinos i napisati mehanizam reakcije.

Eksperiment 4. Sinteza sekundarnih halogenalkana (2-hlor-2-metilpropan)

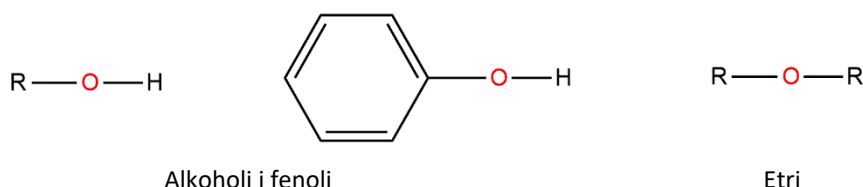


U lijevak za odvajanje stavi se 12,5 g (0,17 mol) *terc*-butanola ($t_k = 82-83\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) i 42,5 mL konc. HCl i povremeno promiješa tokom 20 min. Nakon svakog miješanja potrebno je otvaranjem slavine izjednačiti pritisak. Ostaviti nekoliko minuta da se slojevi što bolje razdvoje i ispustiti donji sloj kiseline. Preostali hlorid isprati sa 10 mL rastvora 5% NaHCO_3 i 10 mL vode. Preparat zatim sušiti sa 2-3 g anh. CaCl_2 ili MgSO_4 najmanje pola sata uz povremeno miješanje. Osušeni preparat dekantovati i procijediti, a zatim destilovati na $49-51\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prinos 2-hlor-2-metilpropana (*t*-butil-hlorid) iznosi oko 14 g (90%). Izračunati prinos i napisati mehanizam reakcije.

Alkoholi i etri

Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Ovo poglavlje je posvećeno alkoholima, fenolima i etrima. To su derivati ugljovodonika sa funkcionalnim grupama u kojima jedan atom kiseonika gradi dvije proste veze.



Slika 89. Opšte strukturne formule alkohola, fenola i etara

Alkoholi su veoma rašireni u prirodi i imaju mnoge industrijske i farmaceutske primjene. Metanol spada u najvažnije industrijske hemikalije. Etanol je jedno od prvih organskih jedinjenja koje je sintetisano i prečišćeno. Proizvodnja etanola fermentacijom žitarica i šećera se izvodi vjerovatno oko 9000 godina, dok njegovo prečišćavanje destilacijom datira iz 12. vijeka. Fenoli su veoma rašireni u prirodi i služe kao intermedijeri u industrijskoj sintezi proizvoda od adheziva do antiseptika. Sam fenol je dezinficijens koji se može naći u katranu.

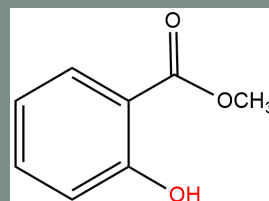
Metilsalicilat je aromatično jedinjenje iz ulja zimzelenog drveća. Vjerovatno najpoznatiji etar je dietiletar, koji se dugo koristio u medicini kao anestetik i u industriji kao rastvarač. Anizol je aromatični etar prijatnog mirisa, koji se koristi u proizvodnji parfema, a tetrahidrofuran (THF), ciklični etar, često se koristi kao rastvarač u organskoj sintezi.

Svojstva i nomenklatura

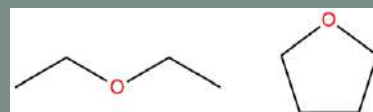
Alkoholi su klasa organskih jedinjenja koji u svojoj strukturi kao funkcionalnu grupu sadrže jednu ili više hidroksilnih, -OH grupa. Prisustvo hidroksilne grupe određuje fizička i hemijska svojstva alkohola.



Slika 90. Polarnost hidroksilne (A) i etarske grupe (B)

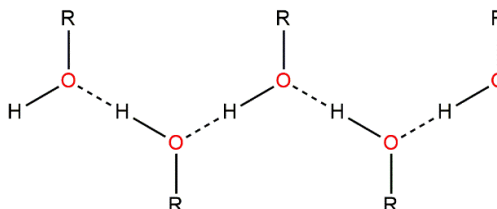


Metil-salicilat sintetišu zimzelene biljke kao zaštitu od insekata.



Dietiletar i tetrahidrofuran

Alkoholi se mogu smatrati organskim derivatima vode u kojima je jedan atom vodonika zamijenjen organskom grupom. Prisustvo elektronegativnog kiseonika koji na sebi nosi dva slobodna elektronska para čini hidroksilnu grupu izrazito polarnom sa parcijalnim negativnim naelektrisanjem na atomu kiseonika i parcijalnim pozitivnim naelektrisanjima na atomima ugljenika i vodonika. Alkoholi su kao polarna jedinjenja rastvorljiva u polarnim organskim rastvaračima. Niži alkoholi (alkoholi sa manjim brojem ugljenikovih atoma) dobro se rastvaraju i u vodi, pri čemu se uspostavljaju jake vodonične veze (Slika 91).



Slika 91. Uspostavljanje vodoničnih veza između molekula alkohola

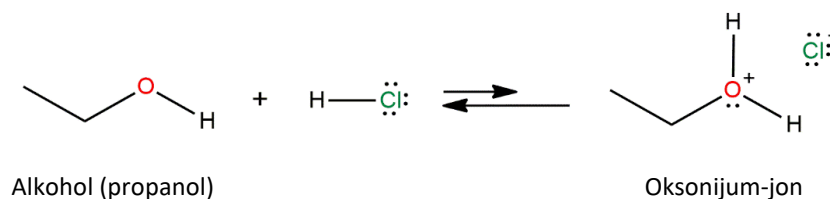
Alkoholi i fenoli (aromatični alkoholi) imaju sličnu geometriju molekula oko kiseonika kao voda. Ugao R-O-H veze ima približno tetraedarsku vrijednost (109° u metanolu) i kiseonik je sp^3 -hibridizovan. Zbog uspostavljanja vodoničnih veza kao kod vode, alkoholi i fenoli imaju višu temperaturu ključanja od očekivane na osnovu mase molekula (Tabela 15).

U poređenju sa odgovarajućim alkanima, alkoholi imaju znatno više temperature ključanja (i topljenja), što je direktna posljedica jakih međumolekulskih interakcija koje se kroz vodonične veze i dipol-dipol interakcije uspostavljaju između molekula alkohola (Slike 90 i 91).

Tabela 15. Uticaj strukture i funkcionalne grupe na temperaturu ključanja organskih jedinjenja

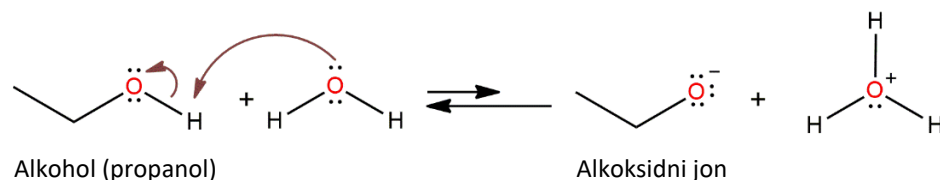
Jedinjenje	Struktura	Molarna masa (g mol ⁻¹)	Temperatura ključanja (°C)
Butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58	0,5
Hloretan	CH ₃ CH ₂ Cl	65	2,5
1-Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60	97

Alkoholi i fenoli su, kao i voda, istovremeno slabo bazni i slabo kiseli (*amfoterni*). Kao slabe baze, oni se reverzibilno protonuju jakim kiselinama i daju oksonijum-jone, ROH₂⁺ (Slika 92).



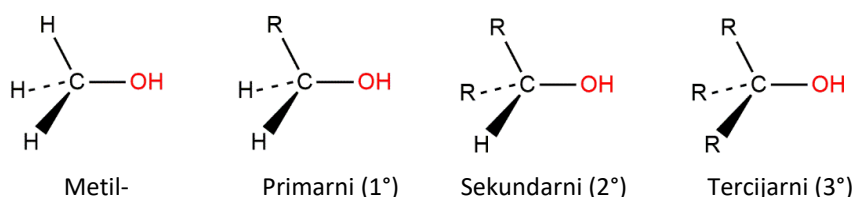
Slika 92. Alkoholi se u prisustvu kiselina ponašaju kao slabe baze

Kao slabe kiseline, alkoholi slabo disosuju u razblaženim vodenim rastvorima i doniraju proton vodi, dajući hidronijum, H_3O^+ , i alkoksidni jon, RO^- (Slika 93).



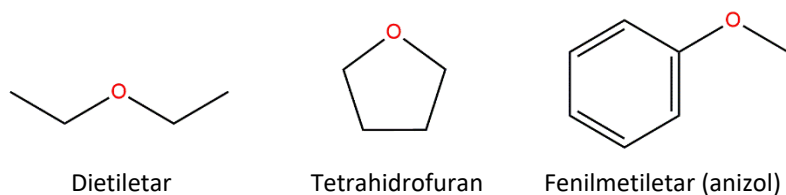
Slika 93. Alkoholi se u prisustvu baza ponašaju kao slabe kiseline

Prema pravilima nomenklature, ime alkohola se izvodi iz imena odgovarajućeg ugljovodonika kome se dodaje nastavak *-ol*. Alkoholi se klasifikuju kao primarni (1°), sekundarni (2°) ili tercijarni (3°), zavisno od broja organskih grupa vezanih na C atom na kome se nalazi hidroksilna grupa (Slika 94):



Slika 94. Struktura primarnog, sekundarnog i tercijarnog alkohola

Etri, opšte formule R-O-R su, slično kao i alkoholi, organski derivati vode u kojima su oba H atoma zamijenjena organskim grupama. Organske grupe mogu biti alkil-, aril- ili vinil-, a atom kiseonika može biti u otvorenom lancu ili zatvorenom prstenu. Najpoznatiji etar je dietiletar, koji ima dugu istoriju primjene u medicini kao anestetik i u industriji kao rastvarač. Tetrahydrofuran (THF) je ciklični etar i koristi se kao rastvarač. Fenilmetiletar ili anizol je važan prekursor u preparativnoj organskoj hemiji.

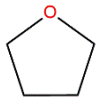
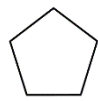
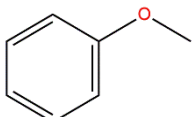
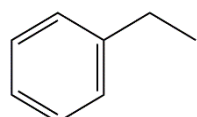


Slika 95. Primjeri najpoznatijih etara

Etri su relativno stabilni i veoma slabo reaktivni pod većinom reakcionih uslova. Neki etri reaguju sporo sa kiseonikom iz vazduha dajući *peroksidi*, jedinjenja koja sadrže $-\text{O}-\text{O}-$ vezu. Peroksidi nastali od niskomolekularnih etara, kao što su diizopropiletar i tetrahydrofuran, eksplozivni su i ekstremno

opasni, čak i u veoma malim količinama. Zato rukovanje etrima zahtijeva posebne mjere opreza.

Tabela 16. Uticaj prisustva funkcionalne grupe na temperaturu ključanja etara

Etar	Temperatura ključanja (°C)	Ugljovodonik	Temperatura ključanja (°C)
CH_3OCH_3	-25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	34,6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
	65		49
	158		136

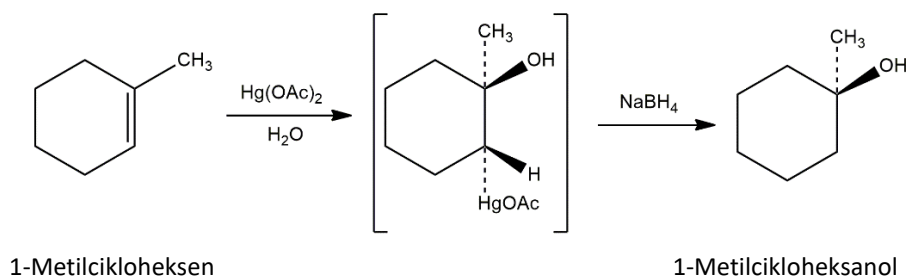
Zbog simetrične strukture etara, prisustvo elektronegativnog atoma kiseonika dovodi do slabog dipolnog momenta u jedinjenju. Temperature ključanja etara često samo nešto više od temperatura ključanja odgovarajućih alkana (Tabela 16).

Dobijanje alkohola

Etanol bezbojna, lako isparljiva i zapaljiva tečnost. Temperatura ključanja etanola iznosi 78,3 °C, topljenja -117,3 °C, a gustina 0,789 g cm⁻³. Sa vodom se miješa u svim odnosima, pri čemu dolazi do kontrakcije zapremine i otpuštanja toplote. Nalazi se u alkoholnim pićima i dobija se enzimskom fermentacijom šećera iz voća i žitarica.

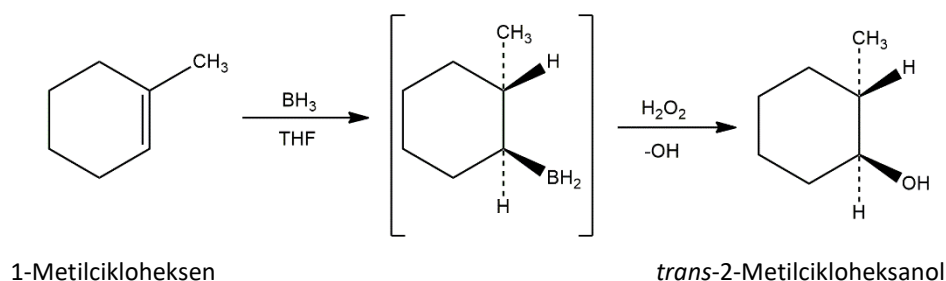
Alkoholi se mogu dobiti velikim brojem različitih reakcija. Najpoznatija je reakcija *direktne hidratacije alkena* u kiseloj sredini. To je reverzibilna reakcija, često praćena izomerizacijom. Zbog toga su razvijene dvije indirektno metode za dobijanje alkohola polazeći od alkena.

Reakcija *oksimerkurovanja* se odvija u prisustvu živa(II)-acetata (Slika 96). Ova reakcija je stereoselektivna i dobijaju se alkoholi u kojima je hidroksilna grupa vezana za višesupstituisani ugljenikov atom (*Markovnikovljeva adicija*).



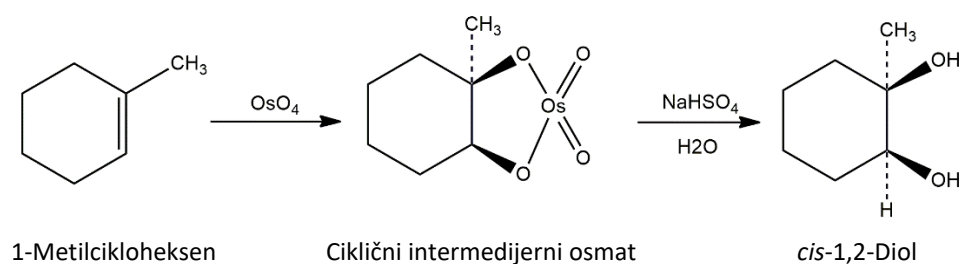
Slika 96. Sintaza alkohola iz alkena sekvencom reakcija oksimerkurovanje/redukcija

Druga stereoselektivna reakcija dobijanja alkohola obuhvata reakcionu sekvencu *hidroborovanje/oksidacija* i prikazana je na Slici 97. Ova reakcija takođe polazi od alkena, ali se u ovoj reakciji dobijaju u kojima je hidroksilna grupa vezana za manje supstituiseani ugljenikov atom (*anti-Markovnikovljeva adicija*).



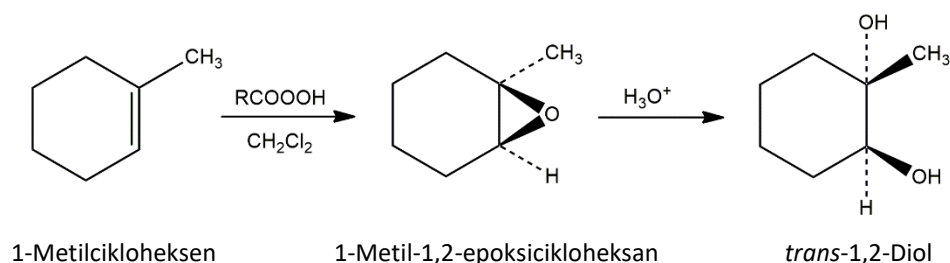
Slika 97. Sintaza alkohola iz alkena reakcijom hidroborovanja/oksidacije

1,2-Dioli (glikoli) se mogu sintetisati reakcijom *direktne hidroksilacije alkena* sa osmijum-oksidom, OsO_4 , koja je praćena redukcijom natrijum-hidrogensulfitom, NaHSO_3 . Reakcija sa OsO_4 se odvija uz *sin*-stereochemiju, pri čemu nastaje *cis*-diol (Slika 98).



Slika 98. Sintaza 1,2-diola iz alkena reakcijom direktne hidroksilacije

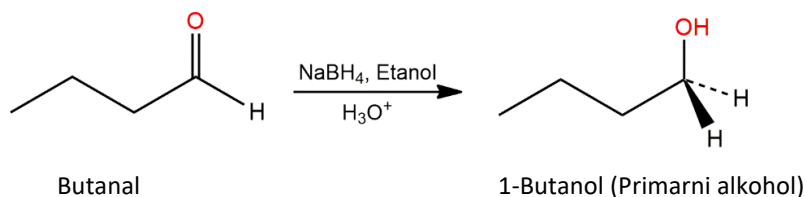
1,2-Dioli (glikoli) se mogu dobiti reakcijom kiselo-katalizovane *hidrolize epoksida*. Za razliku od direktne hidroksilacije, reakcija otvaranja epoksida odvija sa *anti*-stereochemijom i daje *trans*-diol (Slika 99).



Slika 99. Sintaza 1,2-diola iz alkena reakcijom hidrolize epoksida

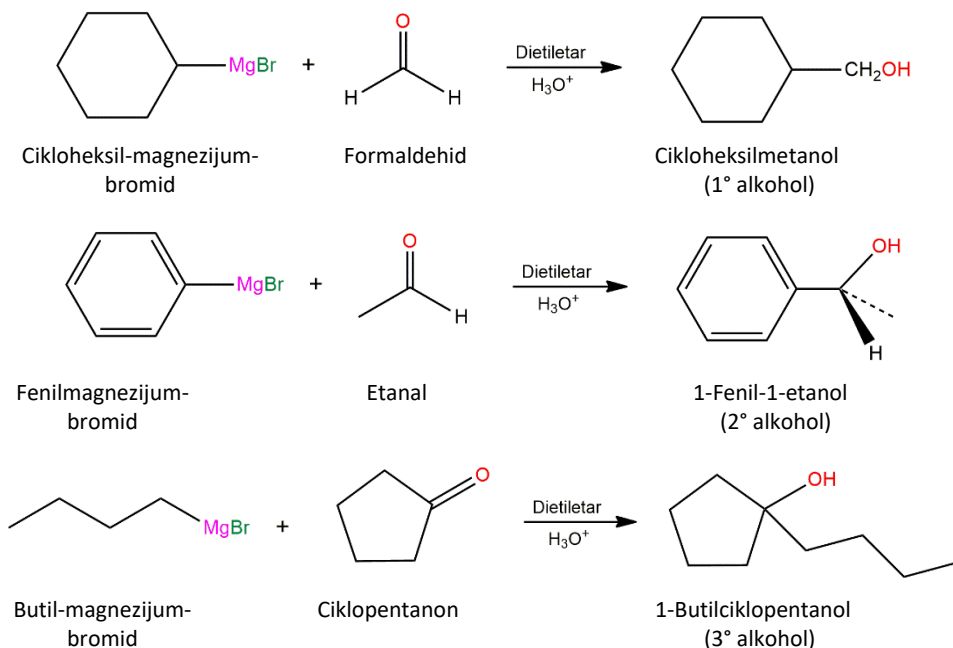
Najvažnije metode za sintezu alkohola kako u laboratoriji, tako i u živim organizmima su reakcije redukcije karbonilnih jedinjenja. Pri redukciji karbonilnih jedinjenja vodonik se adira na $-C=O$ vezu karbonilne grupe i nastaje alkohol. Karbonilna jedinjenja koja se mogu redukovati su aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline i estri.

Za redukciju aldehida i ketona se mogu koristiti desetine različitih reagenasa, ali se obično koristi natrijum-borhidrid, $NaBH_4$, zbog bezbjednosti i lakoće rukovanja (Slika 100). Natrijum-borhidrid je bijela kristalna supstanca koja se može vagati u otvorenoj atmosferi i koristiti u vodenim ili alkoholnim rastvorima, pri čemu se dobija visok prinos proizvoda.



Slika 100. Sinteza alkohola reakcijom redukcije aldehida

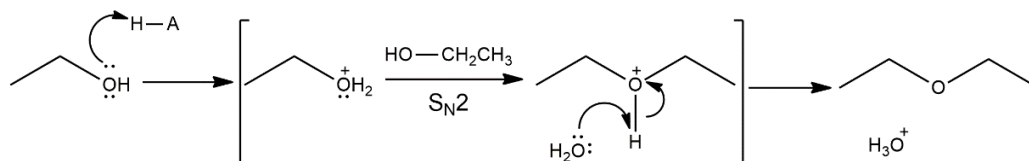
Alkoholi se mogu dobiti reakcijom karbonilnih jedinjenja sa Grinjarovim reagensom (Slika 101). Alkil-, aril- i vinil-halogenidi reaguju sa magnezijumom u etru ili tetrahidrofuranu (THF) pri čemu nastaje Grinjarev reagens, $RMgX$, koji djeluje kao nukleofil sa baznim ugljenikom. Grinjarev reagens reaguje sa karbonilnim jedinjenjima i daje alkohole slično kao u reakciji redukcije.



Slika 101. Sinteza alkohola reakcijom karbonilnih jedinjenja s Grinjarovim reagensom

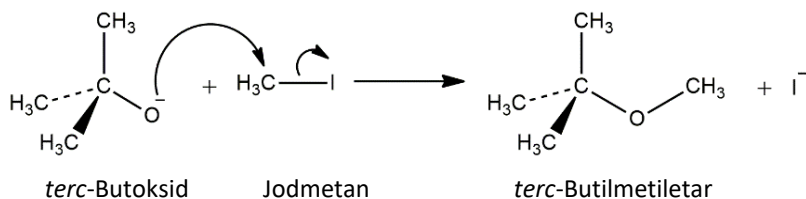
Dobijanje etara

Dietiletar i drugi jednostavni simetrični etri se industrijski dobijaju dehidratacijom alkohola u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora. Reakcija se odvija prema S_N2 mehanizmu i prikazana je na Slici 102. Metoda je ograničena na primarne alkohole, jer se sekundarni i tercijarni alkoholi dehidriraju preko E1 mehanizma i daju alkene.



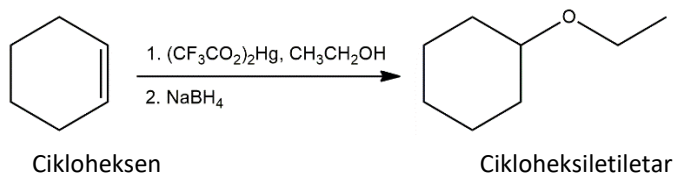
Slika 102. Dobijanje etara reakcijom dehidratacije primarnih alkohola S_N2 reakcijom

Opšta metoda sinteze etara je *Williamsonova sinteza* u kojoj alkoksidni jon reaguje sa primarnim halogenalkanom. Williamsonova sinteza je S_N2 reakcija i zbog toga najlakše reaguju primarni halogenalkani. Nesimetrične etre je zbog toga najbolje sintetisati reakcijom između sterno više ograničenog alkoksida i manje zaštićenog halogenalkana. Npr. *tert*-butilmetiletar, supstanca koja se do početka devedesetih godina dvadesetog vijeka koristila za povećanje oktanskog broja u benzinu, sintetise se reakcijom *tert*-butoksidnog jona sa jodometanom, umjesto reakcijom metoksidnog jona sa 2-hlor-2-metilpropanom. Ova reakcija je prikazana na Slici 63.



Slika 103. Reakcija Williamsonove sinteze etara

Etri se mogu dobiti reakcijom *alkoksimerkurovanja* (reakcija slična sekvenci merkurovanje/redukcija alkena u prisustvu živa(II)-acetata i NaBH_4 pri čemu nastaju alkoholi). Kada se alken tretira alkoholom u prisustvu živa(II)-acetata ili živa(II)-trifluoracetata, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$, a zatim redukuje sa NaBH_4 dobija se etar (Slika 104). Ukupni rezultat je Markovnikovljeva adicija alkohola na alken.

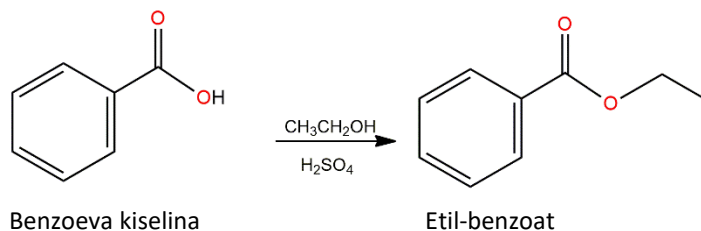


Slika 104. Dobijanje etara reakcijom alkoksimerkurovanja alkena

Reakcije alkohola i etara

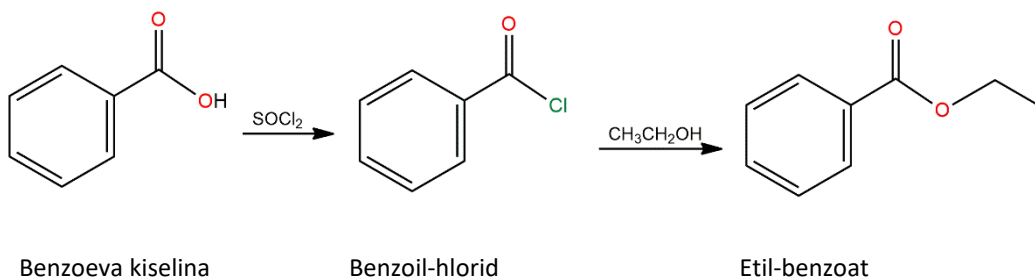
Tercijarni alkoholi reaguju sa HCl ili HBr na 0 °C preko S_N1 mehanizma i karbokatjona kao intermedijera. Primarni i sekundarni alkoholi su znatno otporniji na kiseline i najbolje se konvertuju u halogenalkane tretmanom sa SOCl₂ ili PBr₃ preko S_N2 mehanizma.

Alkoholi reaguju sa karboksilnim kiselinama i daju estre. *Reakcija esterifikacije* (Fischerova esterifikacija) često se izvodi u laboratoriji, ali se odvija i u živim organizmima. U laboratoriji, može se izvoditi kao jednostepena reakcija u prisustvu jake kiseline, koja se koristi kao katalizator. Na Slici 105. prikazana je reakcija dobijanja etil-benzoata reakcijom esterifikacije benzojeve kiseline etanolom u prisustvu sumporne kiseline.



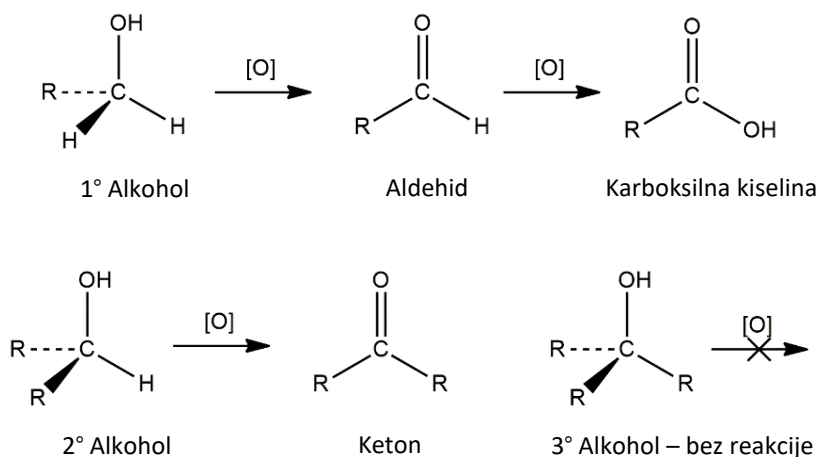
Slika 105. Fischerova esterifikacije alkohola

Reaktivnost kiseline se često povečava tako da se ona prvo konvertuje u hlorid kiseline (acil-hlorid), a zatim se izvodi reakcija sa alkoholima (Slika 106).



Slika 106. Reakcija dobijanja estra iz alkohola i hlorida kiseline

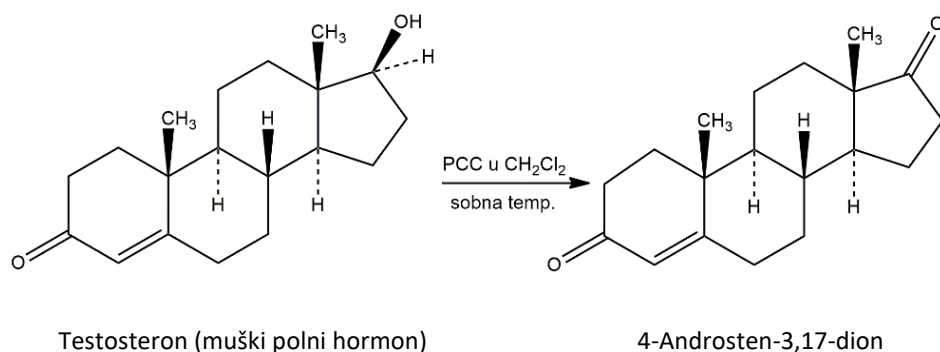
Najznačajnija reakcija alkohola je *sinetza karbonilnih jedinjenja reakcijom oksidacije*. U ovoj reakciji primarni alkoholi daju aldehide ili karboksilne kiseline, sekundarni alkoholi daju ketone, dok tercijarni alkoholi obično ne reaguju sa većinom oksidacionih sredstava (Slika 107).



Slika 107. Reakcije oksidacije primarnih i sekundarnih alkohola

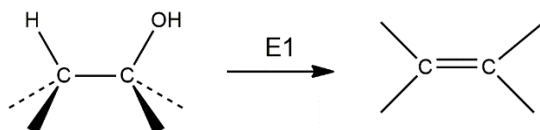
Oksidacija primarnih i sekundarnih alkohola može se izvoditi u prisustvu KMnO_4 , CrO_3 ili $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Koji reagens će se koristiti zavisi od cijene, praktičnosti, prinosa i hemijske stabilnosti alkohola. Npr. za industrijsku oksidaciju prostih, jeftinih alkohola, kao što je cikloheksanol, obično se koristi jeftino oksidaciono sredstvo kao što je $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Oksidaciju malih količina osjetljivih i skupih polifunkcionalnih alkohola potrebno je izvoditi u prisustvu blagih sredstava koja daju visok prinos, bez obzira na cijenu, kao što je piridinium-hlorhromat, PCC. Takođe, većina drugih oksidacionih sredstava oksiduje primarne alkohole direktno u karboksilne kiseline. Aldehidi su u ovoj reakciji intermedijeri, ali obično se ne mogu izolovati, jer je njihova dalja oksidacija vrlo brza. Sve reakcije oksidacije alkohola odvijaju se prema E2 mehanizmu. Na Slici 108. prikazana je selektivna oksidacija hidroksilne grupe testosterona do keto-grupe u prisustvu piridinium-hlorhromata.



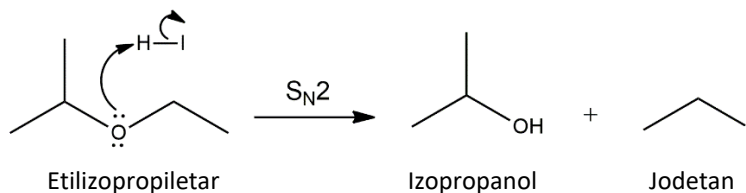
Slika 108. Reakcija selektivne oksidacije hidroksilne grupe alkohola u prisustvu drugih grupa koje se mogu oksidovati

Važna reakcija alkohola je i reakcija dehidratacije u kiseloj sredini. Kiselo-katalizovana dehidratacija odvija se prema E1 mehanizmu i obično prati Zajcevljevo pravilo, dajući stabilniji, višesupstituisani alken kao glavni proizvod (Slika 109). Tako će, na primjer, 2-metil-2-butanol dati primarno 2-metil-2-buten (trisupstituisana dvostruka veza), dok će 2-metil-1-buten (disupstituisana dvostruka veza) nastajati samo kao sporedni proizvod.



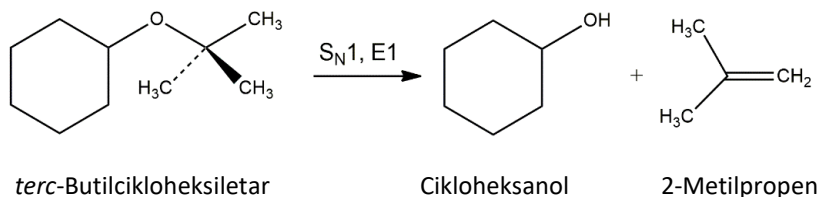
Slika 109. Reakcija eliminacije hidroksilne grupe alkohola odvija se po E1 mehanizmu

Etri su nereaktivni prema mnogim reagensima, što je svojstvo koje ih čini pogodnim za upotrebu kao organskih rastvarača. Halogeni, razblažene kiseline i baze, kao i nukleofili ne djeluju na većinu etara. Etri podliježu samo jednoj opštoj reakciji — hidrolizi u prisustvu jakih kiselina. Pogodni reagensi su razblaženi rastvori HBr i HI, dok etri ne hidrolizuju u prisustvu HCl.



Slika 110. Reakcije hidrolize etara

Kisela hidroliza etara je tipična nukleofilna supstitucija, može biti S_N1 ili S_N2 u zavisnosti od strukture supstrata. Etri koji imaju samo primarne i sekundarne alkil-grupe reaguju preko S_N2 mehanizma (Slika 65), dok etri sa tercijarnim, benzilnim ili alilnim grupama hidrolizuju preko S_N1 ili E1 mehanizma, jer ovi supstrati mogu dati stabilan intermedijerni karbokatjon (Slika 111).

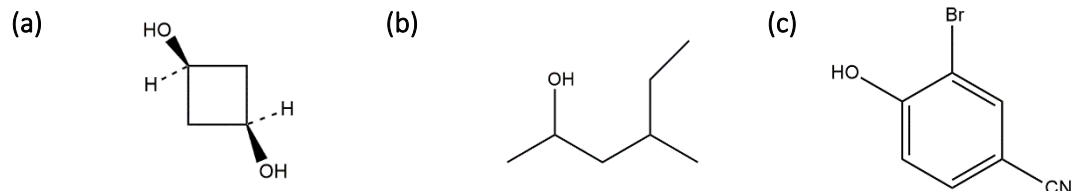


Slika 111. Reakcija hidrolize etra sa tercijarnom alkil-grupom

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Imenujte sljedeća jedinjenja:



Zadatak 2.

Nacrtajte i imenujte osam izomernih alkohola s formulom $C_5H_{12}O$.

Zadatak 3.

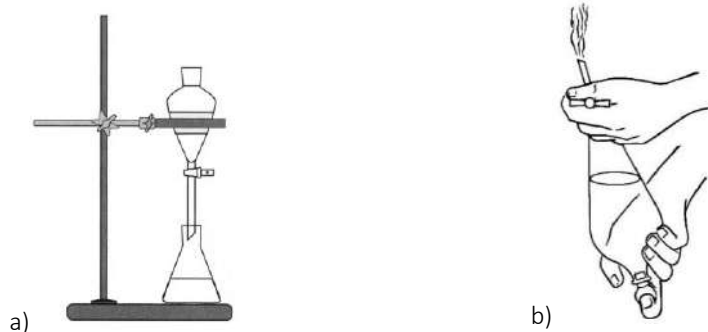
Nacrtajte strukture koje odgovaraju sljedećim IUPAC nazivima:

- (a) Etil-1-etilpropileter (b) Ciklopentiloksicikloheksan
(c) 3,4-Dimetoksibenzojeva kiselina (d) 4-Alil-2-metoksifenol (eugenol)
-

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je jedan od postupaka izolovanja i/ili prečišćavanja organskih jedinjenja. Generalno, ekstrakcija predstavlja svako prevođenje nekog jedinjenja iz jedne faze, u kojoj je ono rastvoreno ili suspendovano, u drugu, tečnu fazu, odnosno rastvarač. U laboratorijama za organsku hemiju najčešće se primjenjuje tečno-tečna ekstrakcija, kada se neko organsko jedinjenje ekstrahuje iz jedne tečne faze u drugu, pri čemu se dvije tečne faze međusobno ne miješaju ili se veoma ograničeno miješaju. *Obična ekstrakcija* predstavlja intenzivno mućkanje rastvora supstance sa rastvaračem za ekstrakciju u lijevku za odvajanje. Najjednostavniji primjer ekstrakcije je odvajanje organskih jedinjenja iz vodenog rastvora pomoću nekog organskog rastvarača, koji se ne miješa ili se veoma malo miješa s vodom, za šta veoma često se koristi dietiletar (Slika 67).



Slika 67. Aparatura za običnu ekstrakciju (a) i rukovanje lijevkom za odvajanje (b)

Zapremina lijevka za odvajanje treba da bude barem dva puta veća od zapremine tečnosti koja se ekstrahuje. Prije početka rada potrebno je provjeriti ispravnost slavine. Lijevak se postavlja u prsten na stalku i sipa se prethodno dobro ohlađen rastvor koji se ekstrahuje, a zatim i rastvarač za ekstrakciju. Zatvoren lijevak se potom snažno promućka, a zatim se okrene i otvori se slavina da bi se oslobodile pare rastvarača. Postupak se ponovi nekoliko puta, lijevak se vrati u prsten i sačeka se da se razdvoje slojevi. Nakon razdvajanja slojeva u različite sudove se ispuste donji i gornji sloj. Ako je donji sloj organskog rastvarača, gornji vodeni sloj se ne mora ispuštati, već se u njega odmah dodaje nova količina svježeg rastvarača. Broj dodavanja nove količine rastvarača zavisi od koeficijenta raspodjele datog jedinjenja. Spojeni ekstrakti se suše pogodnim sredstvom za sušenje, a rastvarač se odvaja destilacijom pri atmosferskom ili sniženom pritisku. Rastvarači koji se često koriste za ekstrakciju navedeni su u Prilogu 2.

Eksperiment 2. Dokazne reakcije na alkohole

Reakcija sa amonijum-vanadatom (NH_4VO_3) i 8-oksihinolonom je opšta proba za dokazivanje alkohola. Amonijum-vanadat i 8-oksiholinol grade zeleni nerastvorni kompleks koji sa alkoholima daje proizvod crvene boje.

Rastvor amonijum-vanadata se priprema rastvaranjem 0,5 g NH_4VO_3 u 100 mL destilovane vode, a rastvor 8-oksiholinol rastvaranjem 2,5 g 8-oksiholinol u 6 mL glac. sirćetne kiseline i razblaživanjem destilovanom vodom do 100 mL. U epruvetu se sipa mala količina uzorka i rastvori u 3 mL vode ili smješe voda/acetona. U nastali rastvor se doda 1 mL rastvora NH_4VO_3 , 5 mL rastvora 8- -oksiholinol i 5 mL benzena. Epruveta se ostavi i povremeno promućka. Pojava crvene boje predstavlja dokaz za prisustvo alkohola.

Oksidacija kalijum-dihromatom. Vodenom rastvoru etanola dodati nekoliko kapi razbl. rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i razbl. H_2SO_4 . Smješu zagrijati pri čemu se izdvaja acetaldehid (miris jabuke), a rastvor postaje zelen. Ova reakcija se koristi kao standardni policijski test na prisustvo alkohola.

Oksidacija hromnom kiselinom. U epruvetu se sipa 5 kapi ispitivanog uzorka alkohola i 1 mL rastvora H_2CrO_4 u glac. sirćetnoj kiselini i zagrije do 60 °C. Ako ne dolazi do promjene boje radi se o tercijarnom alkoholu, a ako narandžasta boja postepeno prelazi u zelenu, alkohol je primarni ili sekundarni.

Reakcija sa 2,4-dinitrofenilhidrazinom. Primarni ili sekundarni alkoholi se razlikuju tako što se u vruć rastvor iz prethodnog oglada sipa 0,5 mL mravlje kiseline, ponovo se zagrije i ostavi da se ohladi. Zatim se doda 5 mL zasićenog rastvora 2,4-dinitrofenilhidrazina u 2 mol dm^{-3} HCl. Ketoni dobijeni oksidacijom sekundarnih alkohola daju nerastvorni 2,4-dinitrofenilhidrazon. Talog se odvoji i rastvori pomoću 2 mL 2 mol dm^{-3} KOH uz nastajanje crvene ili ljubičaste boje.

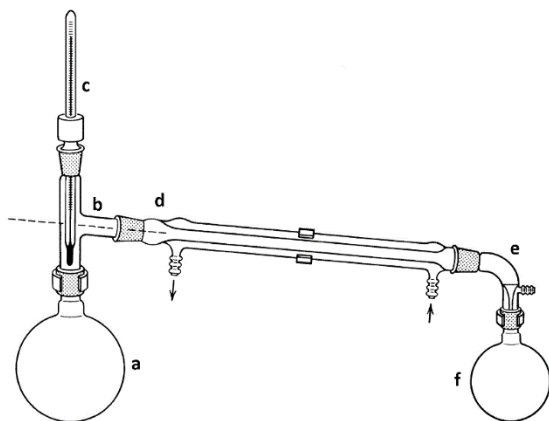
Lucasov test. U prisustvu ZnCl_2 alkoholi koji su rastvorni u vodi reaguju sa HCl i daju halogenalkane koji se ne rastvaraju u vodi. Brzina reakcije izdvajanja sloja halogenalkana opada u nizu: tercijarni > sekundarni > primarni alkoholi. Reagens se priprema tako što se 140 g anhidrovanog ZnCl_2 dodaje u 140 mL konc. HCl. U epruvetu se sipa 1 mL uzorka i 5-10 mL Lucasovog reagensa. Zatvorenu epruvetu jako mućkati 1 minut i ostaviti da stoji. Test je pozitivan ako se izdvoji sloj koji se ne miješa s vodom. Brzina izdvajanja sloja halogenalkana ukazuje na klasu alkohola. Tercijarni alkoholi reaguju odmah, sekundarni za 5-10 minuta, dok primarni uglavnom ne reaguju.

Eksperiment 3. Destilacija na atmosferskom pritisku

Destilacija je vjerovatno najvažnija eksperimentalna procedura u organskoj hemiji, ali i hemiji i industriji uopšte i predstavlja postupak za prečišćavanje isparljivih tečnosti i za razdvajanje tečnih smješa na osnovu različitih temperatura ključanja njihovih komponenti. Najjednostavniji postupak destilacije sastoji se u zagrijavanju tečnog uzorka do temperature ključanja, nakon čega se nastale pare kondenzuju ponovo u tečnu fazu (destilat), koja se sakuplja u odvojen prihvatni sud. Napon pare čiste tečnosti zavisi od prirode jedinjenja, na određenoj temperaturi je konstantna veličina, pa se može koristiti za njegovu identifikaciju. Pri porastu temperature, pritisak se povećava, usljed povećanja napona pare tečnosti. Kada se napon pare izjednači sa ukupnim pritiskom gasovite faze iznad površine tečnosti, dolazi do intenzivnog isparavanja tečnosti u njenoj cijeloj zapremini. Temperatura na kojoj je parcijalni pritisak (napon pare) tečnosti jednak ukupnom spoljašnjem pritisku naziva se *temperatura (tačka) ključanja*.

Temperatura ključanja nekog jedinjenja raste sa povećanjem polarnosti, kao i sa porastom njegove molekulske mase. Postoji više različitih postupaka destilacije, pri čemu izbor odgovarajuće tehnike zavisi od osobina supstance koja se prečišćava i od prirode prisutnih nečistoća. *Obična destilacija ili destilacija na atmosferskom pritisku* primjenjuje se za prečišćavanje tečnih organskih supstanci čije se tačke ključanja nalaze u intervalu od 30 do 150 °C. Supstance sa nižom tačkom ključanja mogu se destilovati, ali se to izbjegava zbog velikih gubitaka, dok se zbog termičke nestabilnosti običnom destilacijom ne prečišćavaju organska jedinjenja koja ključaju na temperaturama višim od 150 °C.

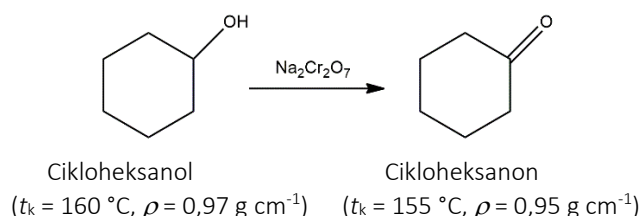
Aparatura za običnu destilaciju je prikazana na Slici 60. Osnovni dijelovi aparature su balon za destilaciju (a) koji je pomoću nastavka za destilaciju (b) povezan sa termometrom (c) i kondenzatorom sa vodenim hlađenjem (d). Kondenzator je preko tzv. lule (e) povezan sa prihvatnim sudom (recipijentom) (f). Na lulu se ponekad montira cijev za sušenje i to najčešće kada se prečišćavanje vrši radi sušenja, odnosno radi uklanjanja vode. Pri montiranju aparature za destilaciju mora se voditi računa da balon i kondenzator budu nezavisno pričvršćeni klemama, a stalci se moraju nalaziti iza aparature. Kleme moraju biti obložene nekim mekanim materijalom, npr. gumom, da bi se spriječilo pucanje stakla. Termometar mora biti dobro centriran i ne smije dodirivati zidove nastavka za destilaciju, što se najlakše postiže upotrebom standardnih šlifovanih spojeva. Prije početka rada u balon za destilaciju se obavezno stavljaju komadići porcelana ili drugog poroznog materijala da se obezbijedi ravnomjerno ključanje tečnosti i spriječi njeno pregrijavanje. Balon se smije napuniti maksimalno do dvije trećine zapremine. U prevelikim balonima destilacija je prespora, što može dovesti do pregrijavanja i razlaganja supstance. Ako je balon male zapremine, tečnost bez isparavanja direktno prelazi kroz kondenzator, pa nema razdvajanja na komponente.



Slika 112. Aparatura za običnu destilaciju

Zagrijavanje balona vrši se pomoću vodenog ili uljanog kupatila, električne obloge ili plamenika, preko azbestne mrežice. Za kondenzovanje para najčešće se koriste Liebigovi kondenzatori. Hlađenje kondenzatora se obično postiže vodom, povezivanjem na česmu preko gumenih crijeva, tako da voda kroz kondenzator prolazi u suprotnom smjeru u odnosu na destilat. Za supstance sa vrlo visokom temperaturom ključanja (preko 150 °C) mogu se koristiti vazdušni kondenzatori. Kao recipijenti obično se koriste baloni ili erlenmajeri odgovarajućih dimenzija. Prihvatne sudove veće zapremine (preko 100 mL) treba dodatno pričvrstiti klemom. Destilacija se izvodi postepenim zagrijavanjem balona do početka ključanja supstance. Treba imati u vidu da je potrebno izvjesno vrijeme da para tečnosti zagrije gornji dio balona i termometar, pri čemu se para kondenzuje u balonu uz postepeno podizanje prstena kondenzovane pare do bočne cijevi nastavka za destilaciju i rezervoara žive termometra. Tada se temperatura u termometru naglo podigne do tačke ključanja supstance i ostaje praktično konstantna do kraja destilacije. Pri kraju destilacije temperatura može porasti za 1-2 °C zbog pregrijavanja pare na zidovima balona. Brzina destilacije zavisi od intenziteta zagrijavanja balona, a najlakše se kontroliše podešavanjem brzine sakupljanja destilata u prihvatnom sudu. Optimalna brzina je 1-2 kapi destilata u sekundi ili 1-3 mL u jednom minutu.

Eksperiment 4. Oksidacija alkohola



U čaši od 250 mL rastvoriti 12,5 g (0,048 mol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u 60 mL vode, a zatim veoma sporo i pažljivo 6 mL konc. sumporne kiseline i ohladiti. U balon od 250 mL staviti 6 g cikloheksanola u jednoj porciji i promiješati. Hlađenjem balona u hladnoj vodi, održavati temperaturu reakcione smješe između 55 i 60 °C. Nakon što prestane zagrijavanje, reakcionu smješu ostaviti 1 h uz povremeno miješanje. Dodati zatim 60 mL vode i montirati aparaturu za destilaciju. Destilovati dok se ne prikupi oko 30 mL destilata, kojem se doda oko 7 g NaCl da se dobije zasićen rastvor. Sloj cikloheksanona odvojiti u lijevku za odvajanje, a vodeni sloj mućkati dva puta sa po 10 mL etil-acetata. Spojiti ekstrakte sa sirovim cikloheksanonom i sušiti pomoću anh. MgSO_4 najmanje 5 min, a zatim prebaciti u izvagani balon od 50 mL i predestilovati etil-acetat na 77 °C. Preostali cikloheksanon ($t_k = 153\text{-}156\text{ }^\circ\text{C}$) u balonu izvagati. Izračunati prinos i napisati mehanizam reakcije.

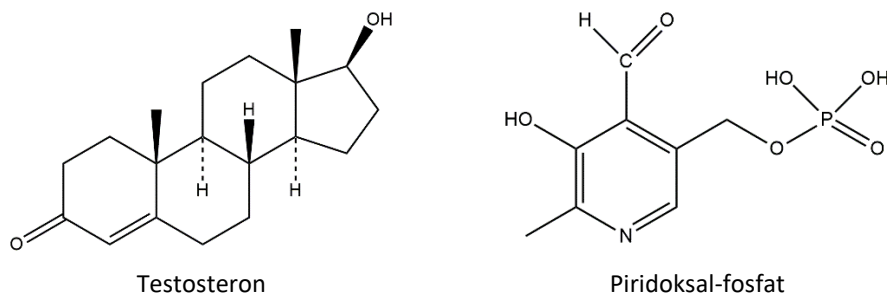
Eksperiment 5. Sintaza anizola

U balonu sa okruglim dnom zapremine 250 mL, koji je opremljen mehaničkom miješalicom, kondenzatorom i lijevkom za dokapavanje, rastvori se 15 g fenola u 50 mL vode i 20 mL konc. rastvora NaOH (10,5 g NaOH/100 mL vode). Reakciona smješa se ohladi. Zatim se pomoću lijevka za dokapavanje tokom 30 min dodaje 25 mL dimetil-sulfata uz neprekidno miješanje. Početak reakcije se može uočiti tako što reakciona smješa postaje zamućena, a iznad vodenog sloja izdvaja se lakši organski sloj, uz istovremeno smanjenje zapremine težeg vodenog sloja dimetil-sulfata. Nakon 2 h zagrijavanja, reakciona smješa se ohladi, u lijevku za odvajanje odvoji se vodeni sloj, a organski sloj se ispere po dva puta vodom, razblaženom H_2SO_4 , i ponovo vodom do neutralne reakcije. Pri ispiranju se dodaje mala količina NaCl da bi se poboljšalo odvajanje slojeva. Izolovani anizol se suši pomoću anh. CaCl_2 i destiluje na atmosferskom pritisku na temperaturi 151-154 °C. Izračunati prinos i napisati mehanizam reakcije.

Aldehidi i ketoni

Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

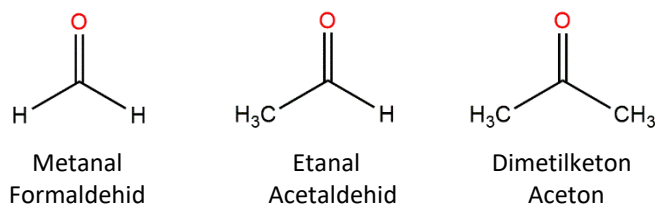
Aldehidi i ketoni spadaju u najrasprostranjenije klase organskih jedinjenja, kako u prirodi, tako i u laboratorijama. Na Slici 113. dati su primjeri bioloških aldehida i ketona. Piridoksal-fosfat, koenzim koji učestvuje u velikom broju metaboličkih reakcija, uključujući sve reakcije transaminacije, kao i razne dekarboksilacije, deaminacije i racemizacije amino-kiselina, po svojoj strukturi je aldehyd. Primjer biološkog ketona je testosteron, muški steroidni hormon, koji se često koristi i kao tzv. doping-sredstvo za povećanje sportskih sposobnosti.



Slika 113. Primjer biološkog ketona i aldehida

Svojstva i nomenklatura

Aldehidi ($RCHO$) i ketoni (R_2CO) su klasa organskih jedinjenja koja sadrže kiseonik u obliku karbonilne, $-C=O$ grupe.

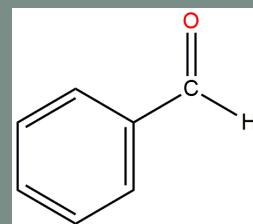


Slika 114. Strukture najjednostavnijih aldehida i ketona

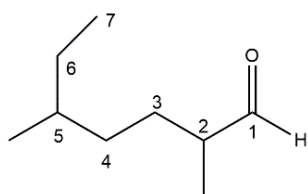
Karbonilna grupa u aldehydima pojavljuje kao terminalna, tzv. aldehydna grupa, dok je u ketonima kiseonik dvostrukom vezom povezan s nekim od unutrašnjih ugljenikovih atoma.

Aldehidi i ketoni daju ukus velikom broju orašastih plodova i začina.

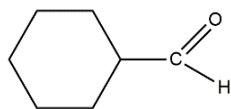
Benzaldehid je glavna komponenta ukusa badema.



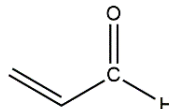
Aldehidi se imenuju dodavanjem nastavka: *-al* na ime osnovnog ugljovodonika iz kog je aldehid izveden. Osnovni lanac mora sadržavati -CHO grupu, a ugljenik karbonilne grupe se označava brojem 1.



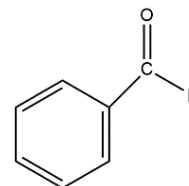
5-Etil-2-metil-heptanal



Cikloheksankarbaldehid

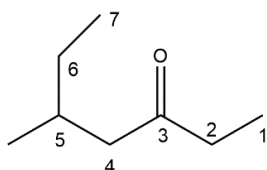


Propenal
Akrolein

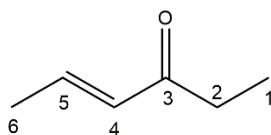


Benzkarbaldehid
Benzaldehid

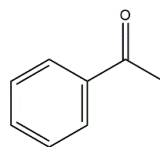
Slika 115. Primjer cikličnog, nezasićenog i aromatičnog aldehida



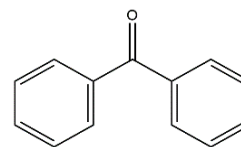
5-Metil-3-heptanon



4-Heksen-3-on



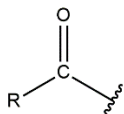
Acetofenon



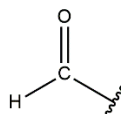
Benzofenon

Slika 116. Primjer nezasićenog, mješovitog i aromatičnog ketona

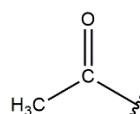
Kada se $-RC=O$ grupa smatra supstituentom, ona se imenuje kao *-acil-grupa*, a ime grupe se izvodi iz osnove imena odgovarajućeg ugljovodonika uz dodatak nastavka *-il*. Nomenklatura acil-grupa prikazana je na Slici 117.



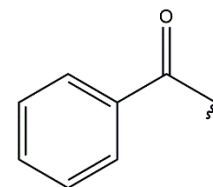
Acil-



Formil-



Acetil-

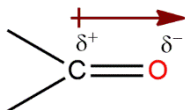


Benzoil-

Slika 117. Primjeri najčešćih acil-grupa

Karbonilna $C=O$ dvostruka veza je u više pogleda slična $C=C$ dvostrukoj vezi u alkenima. Poput alkena, karbonilna jedinjenja su planarna i imaju ugao veze od $\sim 120^\circ$. Karbonilni ugljenik je sp^2 -hibridizovan i formira tri

veze. Četvrti valentni elektron ostaje u nehibridizovanoj p orbitali i formira π vezu sa kiseonikom preklapanjem sa p orbitalom kiseonika. Atom kiseonika ima dva slobodna para elektrona koji zauzimaju njegove dvije preostale orbitale. C=O veza je kraća i jača od C-O proste veze.



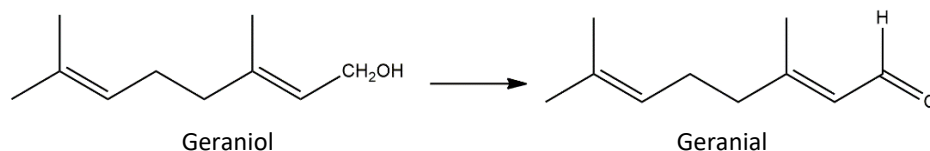
U molekulu etanala (acetaldehida) C=O dvostruka veza je izrazito polarizovana zbog velike elektronegativnosti kiseonika u odnosu na ugljenik. Karbonilni ugljenik je parcijalno pozitivno naelektrisan i zbog toga predstavlja elektrofilno mjesto u molekulu, koje je reaktivno prema nukleofilima. Nasuprot tome, karbonilni kiseonik nosi parcijalno pozitivno naelektrisanje, predstavlja nukleofil u molekulu i reaguje sa elektrofilima. Mehanizam većine reakcija u kojima učestvuje karbonilna grupa može se objasniti na osnovu polarnosti C=O grupe.

Tabela 16. Karakteristike veza u molekulu aldehida

Veza	Ugao veze (°)	Veza	Dužina veze (pm)
H-C-C	118	C=O	122
C-C=O	121	C-C	150
H-C=O	121	OC-H	109

Dobijanje aldehida i ketona

Aldehidi se mogu dobiti oksidacijom primarnih alkohola, kao i reakcijom oksidativnog cijepanja alkena. Primarni alkoholi se mogu oksidovati do aldehida (Slika 118). Reakcija se često izvodi u prisustvu piridinijum-hlorohromata (PCC) ili Dess-Martinovog reagensa (DMP) u metilen-hloridu na sobnoj temperaturi.

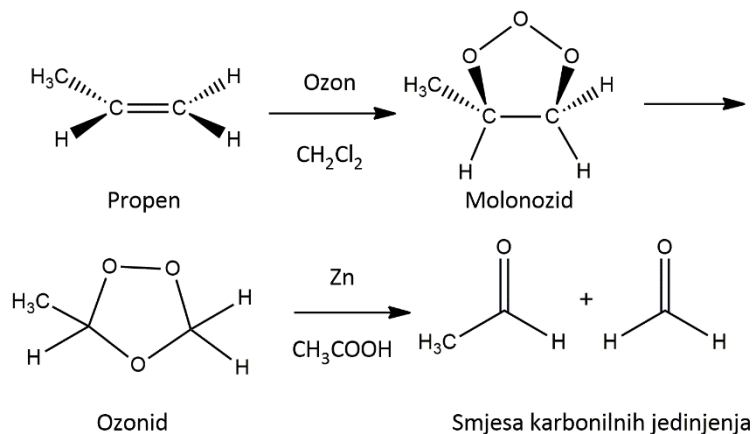


Slika 118. Dobijanje aldehida oksidacijom alkohola

Alkeni sa barem jednim vinilnim vodonikom podliježu oksidativnom cijepanju tretmanom sa ozonom, dajući smjesu aldehida (Slika 119). Ako se reakcija ozonolize izvodi na cikličnom alkenu, može se dobiti dikarbonilno jedinjenje. Aldehidi se mogu dobiti i djelimičnom redukcijom derivata

karboksilnih kiselina, npr. estara. Reakcije se obično izvode na vrlo niskim temperaturama (-78°C , temperatura suvog leda) u toluenu.

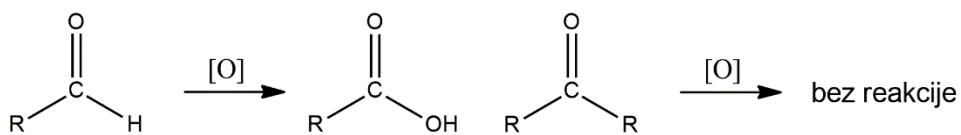
Ketoni se najčešće sintetišu veoma sličnim reakcijama kao i aldehidi, ali polazeći od različitih reagenasa. Tako se oksidacijom sekundarnih alkohola mogu dobiti ketoni, pri čemu izbor oksidanta zavisi od cijene i od osjetljivosti samog alkohola na kiseline ili baze. Ozonoliza alkena daje ketone ako je jedan od nezasićenih ugljenikovih atoma disupstituisan.



Slika 119. Sinteza aldehida reakcijom ozonolize alkena

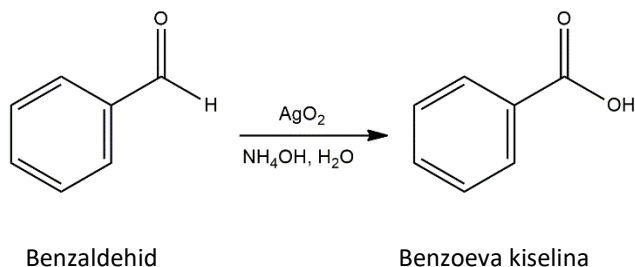
Reakcije aldehida i ketona

Oksidacija aldehida i ketona. Aldehidi se lako oksiduju do karboksilnih kiselina. Međutim, ketoni su inertni prema reakciji oksidacije (Slika 120). Razlika u reaktivnosti između aldehida i ketona je posljedica njihove strukture: aldehidi, za razliku od ketona, na karbonilnoj grupi imaju proton koji se može apstrahovati (ukloniti pogodnim sredstvom) tokom oksidacije.



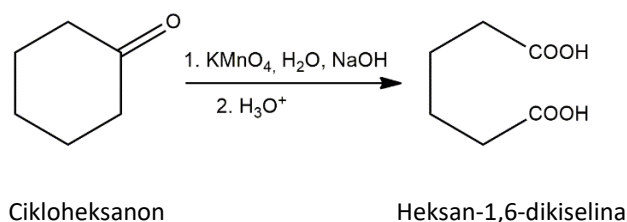
Slika 120. Oksidacija karbonilnih jedinjenja

Mnoga oksidaciona sredstva, kao što su npr. KMnO_4 i vruća HNO_3 , oksiduju aldehide u kiseline, ali najčešće se koristi CrO_3 u kiselom vodenom rastvoru. Oksidacija se odvija brzo na sobnoj temperaturi u dobrom prinosu. Oksidacija pomoću CrO_3 se odvija u kiseloj sredini, pa osjetljiva jedinjenja mogu podlijegati sporednim reakcijama. U tom slučaju, laboratorijska oksidacija aldehida se izvodi u amonijačnom rastvoru srebro-oksida, Ag_2O , tzv. Tolensovom reagensu. Aldehidi se pomoću Tolensovog reagensa oksiduju u visokom prinosu bez raskidanja $\text{C}=\text{C}$ veza ili drugih funkcionalnih grupa osjetljivih na kiseline (Slika 121).



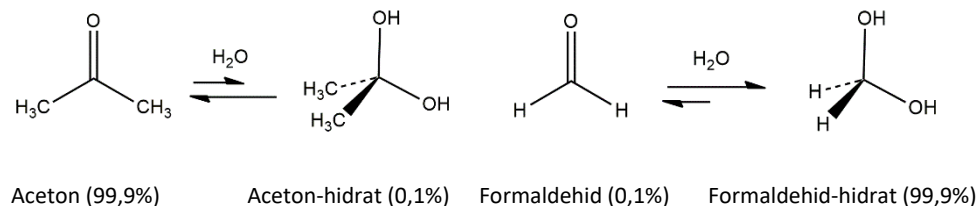
Slika 121. Oksidacija aldehida Tolensovim reagensom

Ketoni su inertni prema većini oksidacionih sredstava, ali podliježu sporij oksidaciji sa vrućim alkalnim rastvorom KMnO_4 . Veza C-C koja se nalazi pored karbonilne grupe se raskida i nastaju karbonilne kiseline. Reakcija se prvenstveno koristi za simetrične ketone, npr. cikloheksanon, jer nesimetrični ketoni daju smjesu proizvoda (Slika 122).



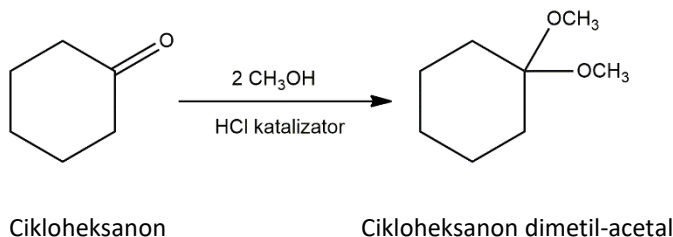
Slika 122. Oksidacija ketona kalijum-permanganatom

Aldehidi i ketoni reaguju s vodom i daju 1,1-diole, odnosno geminalne diole. Reakcija nastanka hidrata je reverzibilna i geminalni diol može eliminisati vodu uz regeneraciju aldehida ili ketona. Položaj ravnoteže između geminalnog diola i aldehida ili ketona zavisi od strukture karbonilnog jedinjenja. Ravnoteža je generalno pomjerena prema karbonilnom jedinjenju iz sternih razloga, ali može kod nekih prostih aldehida biti pomjerena prema geminalnom diolu. Npr. vodeni rastvor formaldehida se sastoji od 99,9% geminalnog diola i 0,1% aldehida, dok se vodeni rastvor acetona sastoji od samo 0,1% gem diola i 99,9% ketona (Slika 123).



Slika 123. Ravnoteže u vodenim rastvorima karbonilnih jedinjenja

Adicija alkohola - Nastajanje acetala. Aldehidi i ketoni mogu reverzibilno reagovati sa 2 mola alkohola u prisustvu kiselog katalizatora uz nastajanje acetala, $R_2C(OR)_2$ (ako su izvedeni iz ketona, nazivaju se ketalima). Tako, cikloheksanon reaguje sa metanolom u prisustvu HCl i daje odgovarajući dimetilacetal (Slika 124).



Slika 124. Reakcija nastajanja acetala

Nukleofilna adicija alkohola na karbonilnu grupu u početku daje hidroksi-etar, tzv. hemiacetal, analogno reakciji formiranja geminalnog diola adicijom vode. Hemiacetali nastaju u reverzibilnoj reakciji pri čemu je ravnoteža obično pomjerena prema karbonilnom jedinjenju. Međutim, u prisustvu kiseline dolazi do dalje reakcije. Protonovanje $-OH$ grupe, praćeno gubitkom vode u reakciji eliminacije tipa E1, daje oksonijum-jon, $R_2C=OR^+$, koji podliježe drugoj nukleofilnoj adiciji alkohola i daje acetal.

Svi koraci u reakciji nastanka acetala su reverzibilni, pa se reakcija može pisati i obrnuto od acetala do karbonilnog jedinjenja, zavisno od uslova. Reakcija dobijanja acetala je favorizovana kada se iz reakcione smjese uklanja voda, što pomjera ravnotežu udesno. U praksi se to obično izvodi istovremenom destilacijom vode u toku reakcije. Obrnuto, tretiranje acetala velikim viškom vodenog rastvora kiseline, pomjera reakciju ulijevo. Acetalske i hemiacetalske grupe su posebno česte u ugljenim hidratima. Glukoza je polihidroksilni aldehyd koji podliježe intramolekularnoj nukleofilnoj adiciji i primarno postoji kao ciklični hemiacetal (Poglavlje XIX.).

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Napišite strukturne formule jedinjenja čija su sistemska imena navedena:

- (a) Bromoacetone (b) (S)-2-Hidroksipropanal
 (c) 2-Metil-3-heptanon (d) (2S,3R)-2,3,4-Trihidroksibutanal
 (e) 2,2,4,4-Tetrametil-3-pentanone (f) 4-Metil-3-penten-2-on

Zadatak 2.

Kako biste koristili Grinjarevu reakciju aldehida ili ketona za sintezu sljedećih jedinjenja?

- (a) 2-Pentanol (b) 1-Butanol
 (c) 1-Fenilcikloheksanol (d) Difenilmetanol
-

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Dokazne reakcije na karbonilna jedinjenja

Kondenzacija sa 2,4-dinitrofenilhidrazinom. U epruvetu se sipa 5 mL zasićenog rastvora 2,4-dinitrofenilhidrazina u 2 mol dm⁻³ HCl, 0,5 mL metanola i ispitivani uzorak i intenzivno mućka do izdvajanja taloga. Po potrebi rastvor se zagrije. Reakcija je pozitivna ako se izdvoji crveni, purpurni ili plavi talog.

Obezbojavanje Schiffovog reagensa. U erlenmajer se sipa 10 g fuksina i 1 L tople destilovane vode, rastvor se ohladi i doda 40 mL rastvora natrijum-bisulfita. Nakon 1 sata doda se 20 mL konc. H₂SO₄, što obezboji rastvor. U epruvetu se sipa 2 mL reagensa i doda ispitivani uzorak. U prisustvu aldehida rastvor se boji u crvenoljubičastu boju, koja prelazi u plavu dodatkom malo HCl. Sve supstance koje reaguju sa sumporastom kiselinom daju lažnu pozitivnu reakciju.

Redukcija Fehlingovog reagensa. Fehlingov reagens je smješa jednakih zapremina dva rastvora, Fehlinga I i Fehlinga II. *Fehling I:* Rastvori se 35 g CuSO₄×5H₂O u 100 mL destilovane vode, doda se 5 mL konc. H₂SO₄ i dopuni destilovanom vodom do 1 L. *Fehling II:* 200 g K, Na-tartarata se doda u 375 mL 40% vodenog rastvora NaOH i dopuni destilovanom vodom do 1 L. U epruvetu se sipa po 1 mL Fehling I i Fehling II rastvora, zagrije se na vodenom kupatilu i sipa se ispitivani uzorak. Reakcija je pozitivna ako se izdvoji crvenonarandžasti talog.

Redukcija Tollensovog reagensa. U pažljivo očišćenu epruvetu sipati 2 mL 5% vodenog rastvora AgNO₃ i 2 kapi 10% vodenog rastvora NaOH. Promućkati i dodavati rastvor amonijaka, dok se rastvor ne izbistri, onda dodati ispitivani uzorak i ponovo jako promućkati. U slučaju pozitivne probe na zidu epruvete izdvaja se elementarno srebro, tzv. srebrno ogledalo.

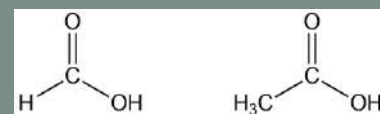
Redukcija Nesslerovog reagensa. U erlenmajer se sipa 3 mL destilovane vode, 2,5 g KJ i 3,5 g HgI₂ i miješa dok se soli ne rastvore, a zatim se doda 100 g 15% vodenog rastvora NaOH. Bistar rastvor se dekantuje i čuva u tamnoj boci. U epruvetu se sipa 2 mL reagensa i malo ispitivanog uzorka. U slučaju pozitivne probe izdvaja se talog.

Karboksilne kiseline

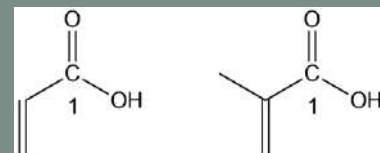
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Karboksilne kiseline prisutne su u mnogim industrijskim procesima i većini bioloških ciklusa. Karboksilne kiseline koriste se u proizvodnji polimera, farmaceutskih proizvoda, rastvarača i aditiva za hranu. Industrijski važne karboksilne kiseline su u prvom redu najjednostavniji članovi ove klase jedinjenja, sirćetna i mravlja kiselina. Ove kiseline su među prvim poznatim organskih jedinjenjima. Sirćetna kiselina se kao vodeni rastvor (*sirće*) tradicionalno koristi kao začin i konzervans, dok se mravlja kiselina može naći u određenim vrstama mrava, odakle je prvi put i izolovana procesom destilacije. Mravlja kiselina koristi se u kožarskoj industriji i proizvodnji gume. Takođe, veliki industrijski značaj imaju različite složenije kiseline koje se koriste za dobijanje vlakana, smola i drugih polimernih materijala, kao što su akrilna, metakrilna, adipinska, tereftalna i maleinska kiselina. Limunska kiselina se koristi kao aroma i konzervans u hrani i piću.

Veliki broj karboksilnih kiselina može se naći u slobodnom stanju u prirodi. Tako, sirćetna kiselina, CH_3COOH , nastaje prirodnom oksidacijom etanola, butanska kiselina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, daje miris užeglog buteru, dok je heksanska (kapronska) kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, odgovorna za nepogrešiv miris koza, po čemu je i dobila ime (*lat. caper*, što znači koza). Dugolančane alifatične kiseline, koje se nazivaju i višim masnim kiselinama, kao što su palmitinska, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, stearinska kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, i oleinska kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, biološki prekursori masti i biljnih ulja (Slika 125).

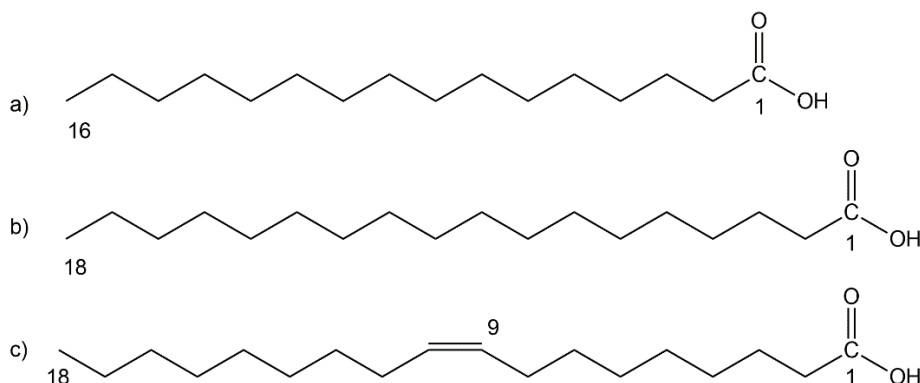


Mravlja kiselina Sirćetna kiselina



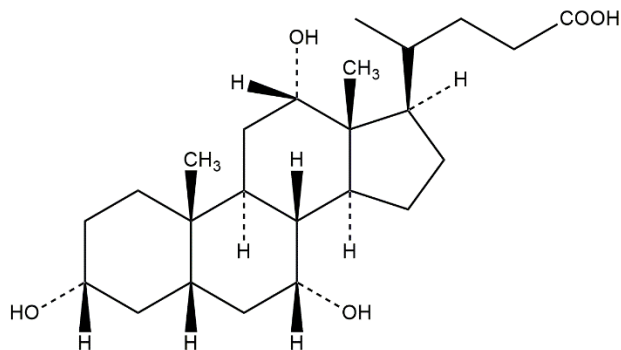
Akrilna
kiselina

Metakrilna
kiselina



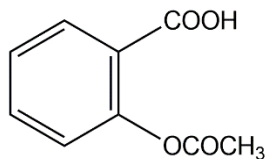
Slika 125. Struktura nekih viših masnih kiselina: palmitinska kiselina (a), stearinska kiselina (b) oleinska kiselina (c).

Isto tako, holna kiselina predstavlja glavno jedinjenje ljudske žuči (Slika 126) i sintetise se u jetri iz holesterolola. Zajedno sa još nekoliko sličnih steroidnih kiselina, holna kiselina ima ključnu funkciju u procesu metabolizma masti.



Slika 126. Struktura holne kiseline

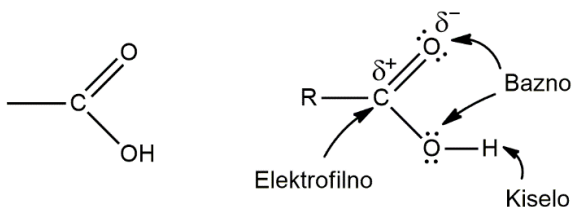
Salicilna, odnosno 2-hidroksibenzojeva kiselina poznata je preko dvije hiljade godina po svojim analgetskim svojstvima kao narodni lijek iz kore vrbe (*lat. salix* - vrba). Acetat salicilne kiseline ili acetilsalicilna kiselina je estar salicilne kiseline, poznatiji kao aspirin (Slika 127).



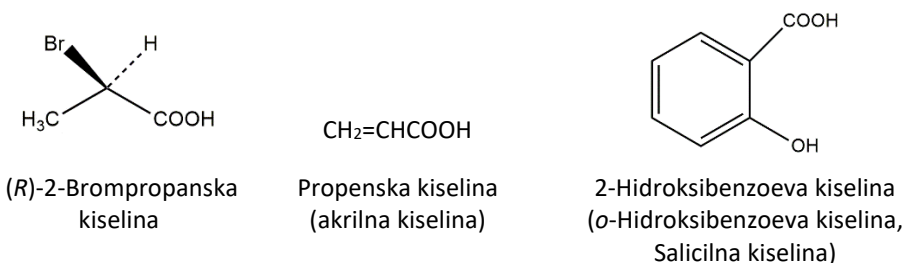
Slika 127. Struktura acetilsalicilne kiseline

Svojstva i nomenklatura

Karboksilne kiseline spadaju u grupu kiseoničnih jedinjenja koja sadrže karboksilnu, -COOH grupu, sa opštom formulom RCOOH.

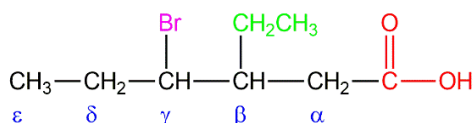


Imena jednostavnih karboksilnih kiselina izvode se iz imena odgovarajućeg alkana otvorenog niza dodatkom nastavka: *-ska*. Ugljenikov atom karboksilne grupe označava se brojem 1. Jedinjenja koja imaju -COOH grupu vezanu za prsten imenuju se dodatkom nastavka: *karboksilna kiselina*, pri čemu je -COOH grupa vezana za C₁ atom prstena i sama ne dobija broj. Kao supstituent, -COOH grupa se naziva karboksi-grupa. Primjeri nomenklature karboksilnih kiselina dati su na Slici 128.



Slika 128. Primjeri nomenklature monokarboksilnih kiselina

Položaj supstituenta osim uobičajeno brojem u odnosu na položaj karboksilne grupe, može se označavati i slovima grčkog alfabeta. Sama karboksilna grupa nije označena grčkim slovom (Slika 129).



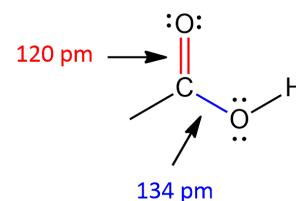
γ -Brom- β -etilkapronska kiselina ili 4-brom-3-etilheksanska kiselina

Slika 129. Nomenklatura monokarboksilnih kiselina uz korištenje grčkih slova

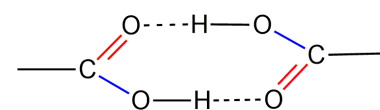
U određenom pogledu, karboksilne kiseline su slične alkoholima i ketonima. Kao kod ketona, karboksilni C atom je sp^2 -hibridizovan, pa je karboksilna grupa planarna sa C-C=O i O-C=O uglovima veza od približno 120°. U Tabeli 17. date su karakteristike veza u karboksilnoj grupi.

Tabela 17. Karakteristike veza u molekulu karboksilne kiseline

Veza	Ugao veze (°)	Veza	Dužina veze (pm)
C-C=O	119	C-C	152
C-C-OH	119	C=O	120
O=C-OH	122	C-OH	134

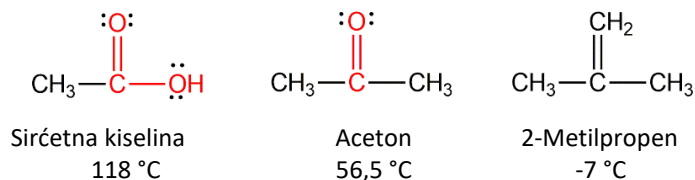


Kao alkoholi karboksilne kiseline su veoma asocirane zbog uspostavljanja vodoničnih veza. Većina kiselina postoji u obliku cikličnih dimera nastalih građenjem dvije vodonične veze između dva molekula kiseline. Vodonično vezivanje veoma utiče na temperaturu ključanja, pa karboksilne kiseline imaju mnogo više temperature ključanja od odgovarajućih alkohola. Tako



Ciklični dimer karboksilne kiseline

npr. sirćetna kiselina ključa na znatno višoj temperaturi od etanola ($T_k=117,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, u poređenju sa $78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ za etanol). Na Slici 130. prikazana je zavisnost temperature ključanja u zavisnosti od strukture, kao posljedica prisustva karboksilne funkcionalne grupe, koja može graditi vodonične veze.



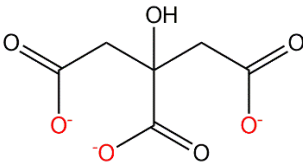
Slika 130. Prisustvo karboksilne grupe dovodi do povećanja temperature ključanja

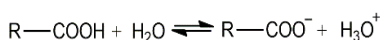
Najvažnije svojstvo karboksilnih kiselina je njihova kiselost. Zbog toga one reaguju sa bazama kao što su NaOH i NaHCO_3 i daju soli, karboksilate, RCOOM . Kiseline imaju mnogo više temperature ključanja od odgovarajućih alkohola. Tako npr. sirćetna kiselina ključa na znatno višoj temperaturi od etanola. Karboksilne kiseline sa više od šest C atoma su slabo rastvorne u vodi, ali su njihove alkalne soli veoma dobro rastvorne. Zbog toga je često moguće prečistiti kiselinu ekstrakcijom njene soli vodenim rastvorom baze, a zatim regenerisati čistu kiselinu pomoću organskog rastvarača.

Konstante kiselosti, K_a vrijednosti, organskih kiselina obično su reda veličine 10^{-4} - 10^{-5} . Sirćetna kiselina ima konstantu kiselosti, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$, što odgovara $\text{p}K_a$ vrijednosti od 4,76. U praksi, K_a vrijednost oko 10^{-5} znači da je samo oko 0,1% molekula u 0,1 M rastvoru disocirano. Mravlja kiselina je bistra bezbojna tečnost oštrog mirisa i najjača je zasićena karboksilna kiselina sa $\text{p}K_a = 3,75$.

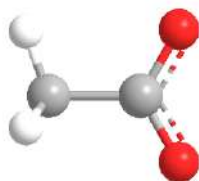
Mada su mnogo slabije od jakih, mineralnih kiselina, karboksilne kiseline su mnogo jače kiseline od alkohola i fenola. K_a vrijednost etanola je oko 10^{-16} , što znači da je etanol za faktor od 10^{11} slabija kiselina od sirćetne kiseline. Razlog za ovakvo ponašanje je to što alkoholi disocijacijom daju alkoksidni jon sa lokalizovanim negativnim naelektrisanjem na atomu kiseonika, dok je karboksilatni anjon stabilizovan rezonancijom.

Tabela 18. Neki karboksilatni anjoni (trivijalna imena)

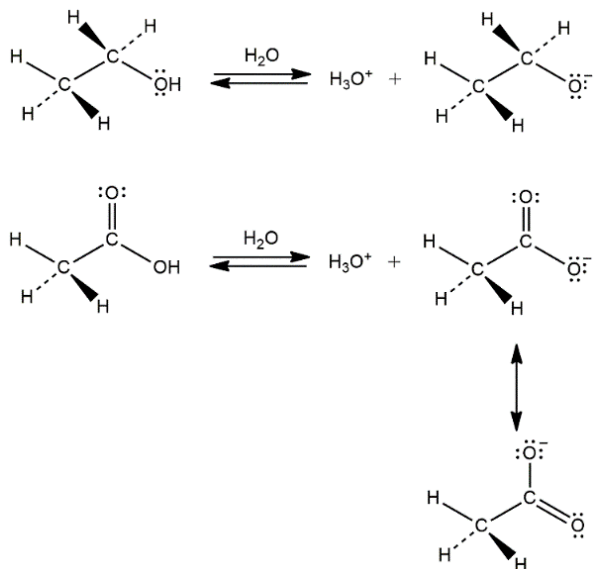
Naziv jona	Struktura
Formijat	HCOO^-
Acetat	CH_3COO^-
Propionat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$
Butirat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
Benzoat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
Citrat	



$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$



Acetatni anjon

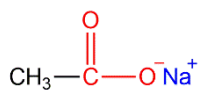


Slika 131. Karboksilna grupa disosuje u karboksilatni anjon stabilizovan rezonancijom

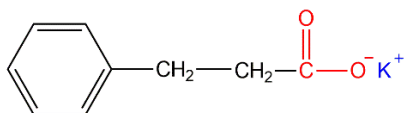
Tabela 19. Rastvorljivost karboksilnih kiselina u vodi

Kiselina	Rastvorljivost, g / 100 g vode
Mravlja kiselina	potpuno se miješaju
Sirćetna kiselina	potpuno se miješaju
Propanska kiselina	potpuno se miješaju
Butanska kiselina	potpuno se miješaju
Pentanska kiselina	4,97
Heksanska kiselina	1,08
Dodekanska kiselina	0,006
Oktadekanska kiselina	0,0003

Konjugovana baza karboksilne kiseline naziva se karboksilatni anjon. Trivijalni nazivi karboksilatnih anjona dobijaju se dodatkom nastavka *-at*. IUPAC naziv konjugovane baze dobija se promjenom nastavka kiseline u *-oat*. Naziv karboksilatnog aniona prethodi imenu metalnog iona u soli karboksilne kiseline.



Natrijum-etanoat
(Natrijum-acetat)



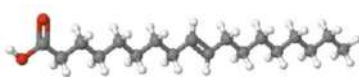
Kalijum-2-fenil-propanoat
(Kalijum-β-fenil-propionat)

Slika 132. Primjeri nomenklature soli karboksilnih kiselina

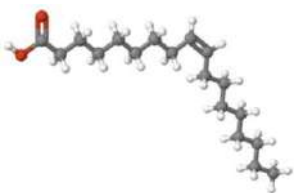
Karboksilne kiseline male molekulске mase mješaju se sa vodom u svim odnosima, jer polarana karboksilna grupa, koja gradi vodinične veze sa vodom, čini znatan dio molekula kiseline. Međutim, rastvorljivost karboksilnih kiselina u vodi, slično kao i kod alkohola, smanjuje se s povećanjem dužine lanca, jer udio dugih nepolarnih ugljovodoničnih lanaca preovladava u odnosu na karboksilnu grupu (Tabela 19). Kiseline sa devet i manje C atoma na sobnoj temperaturi su tečne, dok su karboksilne kiseline sa više od devet C atoma čvrste supstance. Karboksilne kiseline se rastvaraju u uobičajenim alkoholnim rastvaračima, kao što je etanol. Rastvorljivost je rezultat uspostavljanja intermolekulskih vodoničnih između kiseline i



Stearinska kiselina
zasićena kiselina



Elaidinska kiselina
trans-nezasićena kiselina



Oleinska kiselina
cis-nezasićena kiselina

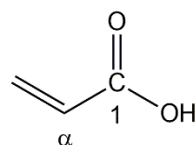
rastvarača, kao i van der Waalsovih privlačnih interakcija između alkil-grupe alkohola i ugljovodoničnog „repa“ karboksilne kiseline. Nepolarni rastvarači, kao što je hloroform, takođe dobro rastvaraju karboksilne kiseline. U takvim rastvaračima molekuli karboksilne kiseline grade relativno nepolarne, vodonično vezane dimere, koji su kompatibilni sa rastvaračem. Više od 90% dvostrukih veza u prirodnim nezasićenim masnim kiselinama imaju *cis*-konfiguraciju, koja doprinosi nižoj temperaturi topljenja biljnih ulja u odnosu na zasićene mastima. Izlaganjem biljnog ulja reakciji katalitičke hidrogenacije dobija se čvrsti margarin. Međutim, ovim postupkom ne hidrogenizuju se sve dvostruke veze. Značajan udio *cis* dvostrukih veza u kontaktu sa katalizatorom se izomerizuje i zaostaje u finalnom čvrstom proizvodu u obliku tzv. *trans* masnih kiselina (eng. *Trans Fatty Acids*, *TFA*).

Tabela 20. Nomenklatura zasićenih monokarboksilnih kiselina i njihovi izvori u prirodi

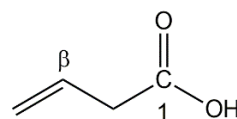
Struktura	Sistemska ime	Trivijalno ime	Prirodni izvori
HCOOH	Metanska kiselina	Mravlja ^{a)}	Mravi (<i>lat. formica</i>) i drugi insekti, kopriva
CH ₃ COOH	Etanska kiselina	Sirćetna ^{a)}	Sirće (<i>lat. acetum</i>)
CH ₃ CH ₂ COOH	Propanska kiselina	Propionska	Fermentisani mliječni proizvodi (<i>grč. pion</i> - mast)
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butanska kiselina	Buterna	Buter
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Pentanska kiselina	Valerijanska	Korijen valerijane
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Heksanska kiselina	Kapronska	Miris koza (<i>lat. caper</i>)
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Dodekanska kiselina	Laurinska	Kokosovo ulje
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Heksadekanska kiselina	Palmitinska	Palmino ulje
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Oktadekanska kiselina	Stearinska	Masti životinjskog porijekla
CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Eikozanska kiselina	Arahidinska	Kikiriki

^{a)}Trivijalna imena dozvoljena od strane IUPAC-a.

Nezasićene monokarboksilne kiseline imaju jednu dvostruku vezu i jednu karboksilnu grupu. Opšta formula ovih kiselina je C_nH_{2n-1}COOH. Nazivi ovih kiselina se izvode iz naziva alkena sa istim brojem ugljenikovih atoma. Položaj dvostruke veze, osim uobičajeno brojem u odnosu na položaj karboksilne grupe, može se označavati i slovima grčkog alfabeta.



2-Propenska kiselina
Akrilna kiselina



3-Butenska kiselina
β-Buterna kiselina

Slika 133. Struktura nezasićenih dikarboksilnih kiselina

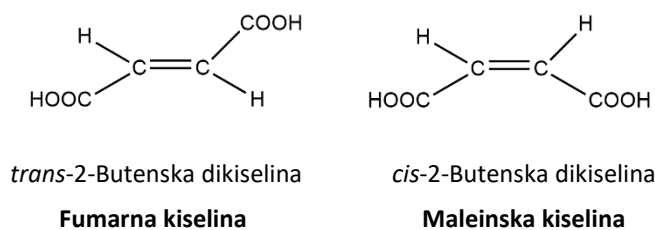
Pored monokarboksilnih, često se sreću polikarboksilne kiseline, koje u svojoj strukturi imaju dvije i više karboksilnih grupa. Najvažnije dikarboksilne kiseline su prikazane u Tabeli 21.

Dikarboksilne kiseline su jače od monokarboksilnih zasićenih kiselina sa istim brojem ugljenikovih atoma. Najprostija je oksalna kiselina koja se sastoji od dve karboksilne grupe vezane jedna za drugu.

Tabela 21. Nomenklatura zasićenih dikarboksilnih kiselina i njihovi izvori u prirodi

Struktura	Sistemska ime	Trivijalno ime	Prirodni izvori
HOOC-COOH	Etanska dikiselina	Oksalna	Neke vrste hrane, biljke iz porodice djetelina (<i>lat. Oxalis</i>)
HOOC-CH ₂ -COOH	Propanska dikiselina	Malonska	Komponenta biljnih estara (<i>grč. malon</i> - jabuka)
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Butanska dikiselina	Sukcinska, Čilibarna	Čilibar (<i>lat. succinum</i>)
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Pentanska dikiselina	Glutarna	Metabolički ciklusi amino-kiselina
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Heksanska dikiselina	Adipinska	Industrijski monomer za proizvodnju najlona

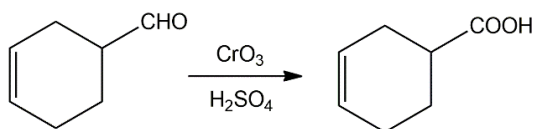
Fumarna i maleinska kiselina su primjeri *nezasićenih dikarboksilnih kiselina* i predstavljaju različite geometrijske izomere butenske dikiseline (Slika 103). Fumarna kiselina je dobila ime po biljci Fumaria, koja je u prošlosti spaljivana u spiritualističkim obredima (*lat. fumus* – dim).



Slika 134. Struktura nezasićenih dikarboksilnih kiselina

Dobijanje karboksilnih kiselina

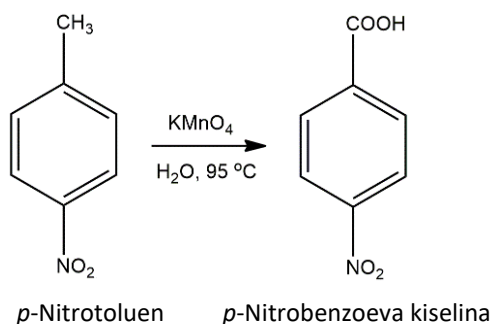
Postoje tri glavne metode za sintezu karboksilnih kiselina, uključujući *reakcije oksidacije*, *reakcije karboksilacije* i *reakcije hidrolize*. Oksidacijom primarnih alkohola ili aldehida nastaju karboksilne kiseline. Primarni alkoholi se često oksiduju pomoću CrO₃ u vodenom rastvoru kiseline, a aldehidi se mogu oksidu kiselim rastvorom CrO₃ (Slika 135) ili baznim rastvorom srebro-oksida, *Tollensovim reagensom* (Vidjeti poglavlja XIV. Alkoholi i etri i XV. Aldehidi i ketoni).



3-Cikloheksenkarbaldehyd 3-Cikloheksenkarboksilna kiselina

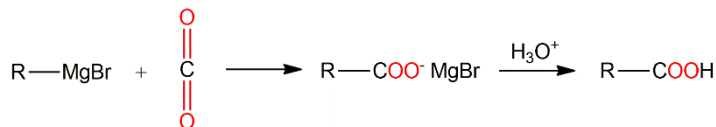
Slika 135. Reakcija oksidacije supstituisanih alkilbenzena

Primarne i sekundarne alkil-grupe, kao što su na primjer, supstituisani alkilbenzeni, mogu se oksidovati pomoću vrellog vodenog rastvora KMnO_4 ili rastvora $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pri čemu nastaje odgovarajuća supstituisana benzoeva kiselina (Slika 136). Tercijarne alkil-grupe ne reaguju pod ovim uslovima. U reakciji oksidativnog cijepanja alkena pomoću KMnO_4 nastaje karboksilna kiselina, ali samo pod uslovom da alken ima barem jedan vinilni vodonikov atom.



Slika 136. Reakcija oksidacije supstituisanih alkilbenzena

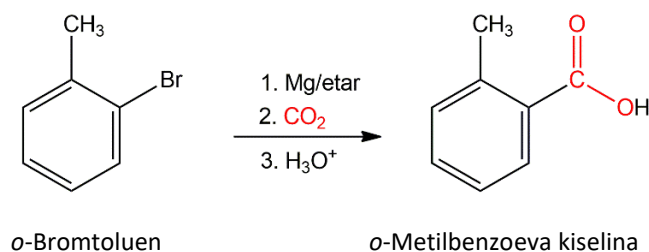
Grinjarev reagens je nukleofil zbog čega lako reaguje sa elektrofilnom karbonilnom grupom aldehida ili ketona. Slična reakcija odvija se između Grinjarevog reagensa i dvostruke veze ugljenik-kiseonik ugljenik-dioksida, pri čemu se dobija magnezijum-so karboksilne kiseline. Hidrolizom ove soli dobija se karboksilna kiselina. Ova reakcija često se naziva karboksilacija (Slika 137).



Slika 137. Reakcija karboksilacije Grinjarevog reagensa

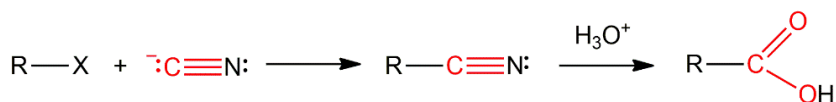
Kada se u sintezi karboksilne kiseline polazi od halogenalkana, sinteza zahtijeva tri reakciona koraka (Slika 138):

1. Dobijanje Grinjarevog reagensa iz halogenalkana;
2. Reakciju Grinjarevog reagensa i ugljen-dioksida (prelivanjem etarskog rastvora Grinjarevog reagensa preko čvrstog ugljen-dioksida, tzv. suvog leda); i
3. Dobijanje kiseline zakišeljavanjem rastvora odgovarajuće soli.



Slika 138. Sinteza karboksilne kiseline iz halogenalkana

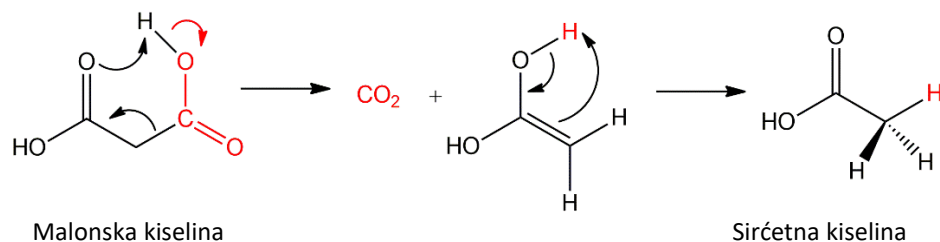
Treća važna reakcija za dobijanje karboksilnih kiselina je hidroliza nitrila, pri čemu se dodaje jedan atom ugljenika na osnovni lanac polaznog halogenalkana (Slika 139). U prvom koraku preko $\text{S}_{\text{N}}2$ mehanizma odvija se reakcija halogenalkana sa cijanid-jonom, pri čemu se dobija nitril, opšte formule RCN . U drugom koraku odvija se kisela hidroliza nitrila do karboksilne kiseline.



Slika 139. Reakcija sinteze karboksilne kiseline hidrolizom nitrila

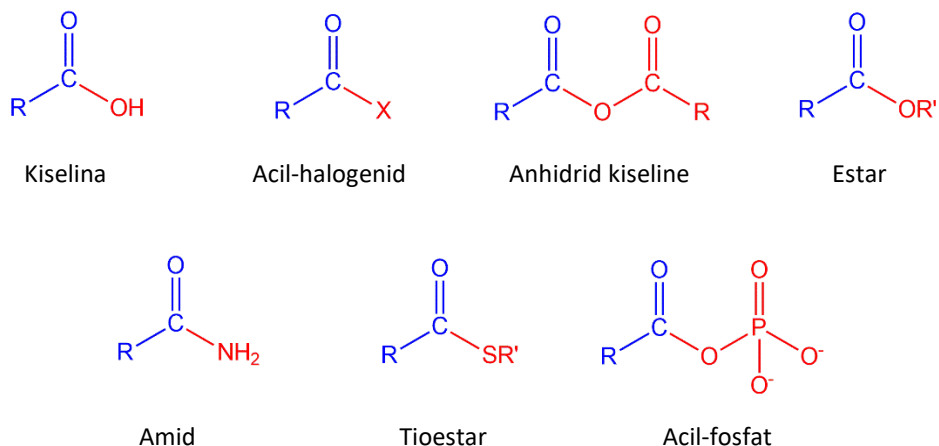
Reakcije karboksilnih kiselina. Derivati karboksilnih kiselina

Karboksilne kiseline su po tipu reakcija kojima podliježu donekle slične alkoholima i ketonima. Poput alkohola, kiseline se mogu deprotonovati, dajući anjon koji je dobar nukleofil u $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcijama. Isto tako, poput ketona, kiseline podliježu adiciji nukleofila na karbonilnu grupu. Osim toga, karboksilne kiseline podliježu i drugim specifičnim reakcijama dajući razne tzv. derivate karboksilnih kiselina. Redukcija karboksilnih kiselina sa litijum-aluminijum-hidridom daje primarne alkohole. Kao međuproizvod javlja se aldehid, ali ga nije moguće izolovati zbog izražene reaktivnosti LiAlH_4 . Kiseline se mogu redukovati i drugim reagensima, na primjer, diboranom. Takođe, specifična reakcija karboksilnih kiselina je *dekarboksilacija* koja se odvija na povišenoj temperaturi. Reakciju favorizuje prisustvo β -karbonilne grupe, pa tako se na primjer, malonska kiselina decarboksiluje u slabo kiseloj sredini na 80°C .



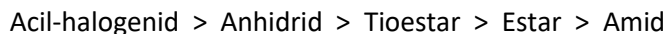
Slika 140. Reakcija decarboksilacije malonske kiseline

Derivati karboksilnih kiselina imaju acil-grupu vezanu za elektronegativni atom ili supstituent koji u reakcijama supstitucije može djelovati kao odlazeća grupa. Halogenidi, anhidridi kiselina, estri i amidi su najčešći acil-derivati. Estri i amidi su prirodna i sintetička jedinjenja, dok se anhidridi i acil-halogenidi sreću samo u laboratorijskom radu (Slika 141).

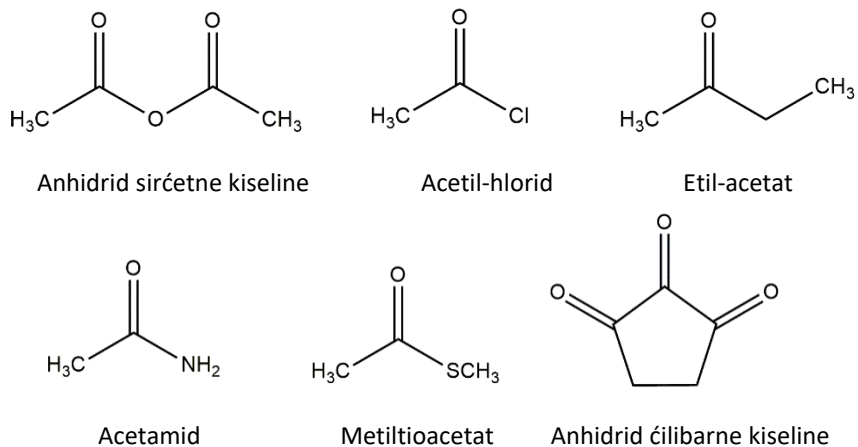


Slika 141. Karboksilne kiseline i njihovi derivati

Reaktivnost derivata karboksilnih kiselina opada u nizu:



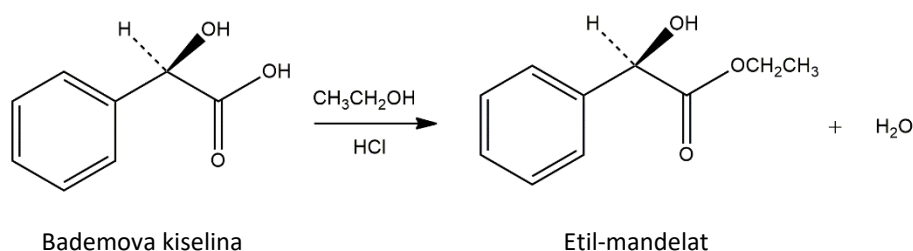
Obično je moguće konvertovati reaktivnije derivate karboksilnih kiselina u manje reaktivne. Samo acil-fosfati, tioestri, estri i amidi se mogu naći u prirodi. Halogenidi i anhidridi reaguju s vodom tako brzo da ne mogu opstati slobodni u živim organizmima. Primjeri nomenklature derivata kiselina dati su na Slici 142.



Slika 142. Primjeri nomenklature derivata karboksilnih kiselina

Direktna nukleofilna acil-supstitucija na karboksilnoj kiselini je teška za izvođenje u laboratoriji, jer OH-grupa spada u slabe odlazeće grupe. Zato je obično neophodno povećati reaktivnost kiseline, bilo korišćenjem jake kiseline kao katalizatora ili konvertovanjem -OH grupe u bolju odlazeću grupu, odnosno u neki od pogodnijih derivata kiseline. Pod odgovarajućim uslovima, acil-halogenidi, anhidridi, estri i amidi se mogu sintetisati iz kiseline.

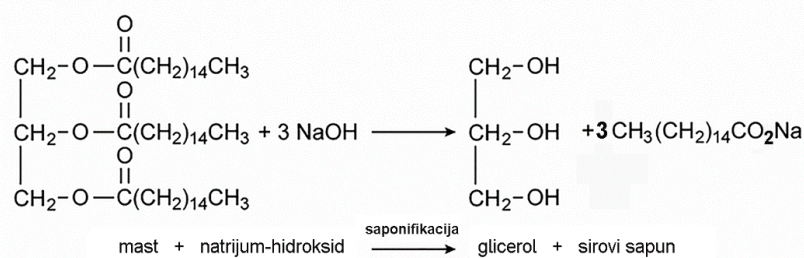
Karboksilne kiseline direktno reaguju sa alkoholima dajući estre u procesu koji se naziva *Fischerova esterifikacija* (Slika 143). Reakciju katalizuju neorganske kiseline kao što su hlorovodonična ili sumporna kiselina. U reakciji esterifikacije karboksilna kiselina i njen estar su u ravnoteži prisutni u značajnim količinama. Konstante ravnoteže za estre primarnih alkohola iznose približno 1,0. Međutim, uklanjanje vode destilacijom iz reakcione smješe ili dodavanje alkohola u višku može povećati prinos estra pomjeranjem ravnoteže prema proizvodu, u skladu sa *Le Chatelierovim* principom. Fischerova esterifikacija je, zbog potrebe za viškom alkohola koji djeluje i kao rastvarač, ograničena na sintezu metil-, etil-, propil- i butil-estara.



Slika 143. Reakcija esterifikacije bademove kiseline etanolom

Estri podliježu istoj vrsti reakcija kao i drugi acil-derivati, ali su manje reaktivni prema nukleofilima od acil-hlorida i anhidrida. Aciklični i ciklični (laktoni) estri reaguju na isti način. Estri mogu hidrolizovati u baznom ili kiselom rastvoru i pri čemu daju karboksilnu kiselinu i alkohol.

Hidroliza estra u baznom rastvoru se naziva *saponifikacija* (*lat. sapo* - sapun). Hidroliza se odvija kao tipična nukleofilna acil-supstitucija u kojoj se hidroksidni jon kao nukleofil adira na estarsku karbonilnu grupu uz nastanak tetraedarskog intermedijera. Reakcija saponifikacije triacilglicerola (životinjske masti) u prisustvu natrijum-hidroksida prikazana je na Slici 144.

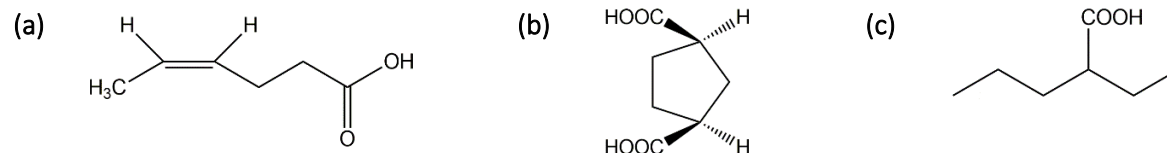


Slika 144. Reakcija saponifikacije triacil-glicerola (životinjske masti)

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

Zadatak 1.

Napišite sistemska IUPAC imena sljedećih jedinjenja:



Zadatak 2.

Napišite strukturne formule jedinjenja čija su sistemska imena navedena:

- (a) 2,3-Dimetilheksanska kiselina (b) *trans*-1,2-Ciklobutanska dikiselina
(c) *o*-Hidroksibenzoeva kiselina (d) (9*Z*,12*Z*)-9,12-Oktadekanska dikiselina

Zadatak 3.

Konstanta kiselosti, K_a , za dihlorsirćetnu kiselinu iznosi $3,32 \times 10^{-2}$. Koliko procenta kiseline je disosovano u rastvoru koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$?

Zadatak 4.

pK_a vrijednost *p*-ciklopropilbenzoeve kiseline iznosi 4,45. Da li ovo jedinjenje reaktivnije ili manje reaktivno od benzena prema reakciji elektrofilnog bromovanja? Objasniti.

Zadatak 5.

Poredati po porastu kiselosti benzevu kiselinu, *p*-metilbenzevu kiselinu i *p*-hlorobenzevu kiselinu.

Zadatak 6.

Kako biste pripremili sljedeće karboksilne kiseline?

- (a) $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ iz $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ iz $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
-

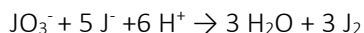
EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Ispitivanje rastvorljivosti karboksilnih kiselina

U epruvete sipati uzorke nekoliko različitih karboksilnih kiselina i ispitati njihovu rastvorljivost u vodi, vodenim rastvorima kiselina i baza, kao i u organskim rastvaračima, uključujući dietiletar, hloroform, etanol i aprotične rastvarače. Probe izvoditi dodatkom oko 1 mL izabranog rastvarača prema shemi i uputstvu datom u *Prilogu 3. Određivanje rastvorljivosti organskih jedinjenja*. U Dnevnik rada zabilježiti zapažanja i klasifikovati kiseline u odgovarajuće grupe.

Eksperiment 2. Dokazne reakcije na karboksilne kiseline

Dokazivanje kiselosti pomoću KJ i KJO₃. U epruvetu sipati 0,5 g ili 0,5 mL uzorka, 10 mL 2% vodenog rastvora KJ i 10 mL 4% vodenog rastvora KJO₃. Zatvorenu epruvetu uroniti u ključalo vodeno kupatilo i držati 1 minut. Ohladiti na sobnu temperaturu i dodati 1-2 kapi rastvora skroba. Pojava plave boje dokazuje prisustvo elementarnog joda, odnosno kiseline.



Taloženje soli karboksilnih kiselina. U epruvetu sipati 3 mL vodenog ili etanolnog rastvora natrijumove soli ispitivane kiseline. Dodavati kap po kap 5% vodeni ili 2% etanolni rastvor AgNO₃, dok se ne pojavi talog.

Dokazivanje hidroksi-kiselina pomoću FeCl₃ i HCl. U normalni sud od 100 mL sipa se 2 mL 30% vodenog rastvora FeCl₃, 2 kapi konc. HCl i dopuni destilovanom vodom do crte. U drugom sudu se napravi rastvor koji sadrži 2 kapi konc. HCl u 100 mL destilovane vode. Reagens se priprema miješanjem jedne zapremine prvog rastvora sa 20 puta većom zapreminom drugog rastvora. U epruvetu se sipa 2 mL reagensa i 2 mL 1% vodenog rastvora hidroksi-karboksilne kiseline, pri čemu se rastvor oboji žutom bojom.

Eksperiment 3. Sinteza benzoee kiseline – Cannizzarova reakcija

20 g benzaldehida se u zatvorenom sudu pomiješa sa hladnim rastvorom dobijenim od 18 g kalijum-hidroksida u 12 g vode, dok se ne formira stabilna emulzija. Umjesto KOH moguće je koristiti i druge hidrokside. Smješa se ostavi da stoji preko noći, zatvorena gumenim zaptivačem. U nastalu pastu kalijum-benzoata doda se voda i miješa dok se ne dobije bistar rastvor iz koga se benzilni alkohol ekstrahuje pomoću dietiletra. Iz ekstrakta se etar ukloni isparavanjem i benzilni alkohol se prečisti destilacijom na 206° C. Dodatkom hlorovodonične kiseline se iz alkalnog vodenog sloja istaloži benzoeva kiselina, a zatim se prečisti prekrizacijom iz vrele vode. Čist proizvod ima temperaturu topljenja na 121° C. Napisati odgovarajuću reakciju i izračunati prinos proizvoda.

Eksperiment 4. Sintaza sapuna

Sipati u čašu oko 5 g masti i dodati 10 mL rastvora NaOH. Sadržaj promiješati staklenim štapićem i zagrijavati 10 do 15 minuta na rešou. Dodati aditive (boje i etarska ulja). Nastali sapun izliti u pripremljen kalup. Ponoviti postupak pripreme sapuna iz ulja i oleinske kiseline. Napisati odgovarajuću reakciju i izračunati prinos proizvoda.

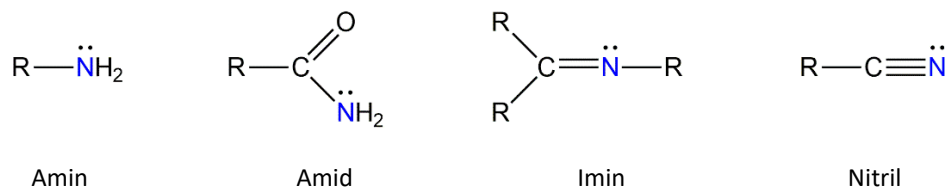
Jedinjenja sa azotom. Amini

Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

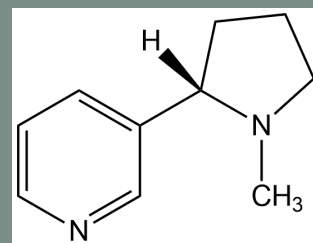
Dosad je najveći dio ovog teksta bio fokusiran na organska jedinjenja koja sadrže ugljenik, vodonik i kiseonik. Iako je azot tek četvrti najčešći element u živim sistemima, organska jedinjenja koja sadrže azot neophodna su za život i veoma su rasprostranjena u biljkama i životinjama. Azot je ključni element amino-kiselina i heterocikličnih amino-baza. Azot je takođe prisutan u mnogim vitaminima i hormonima. Uz to, mnoga jedinjenja koja sadrže azot važni su industrijski proizvodi, uključujući polimere kao što su poliamidi i poliuretani, mnoge boje, eksplozive i farmaceutska sredstva.

Amini se mogu smatrati organskim derivatima amonijaka na isti način kao što su alkoholi derivati vode. Poput amonijaka, amini sadrže atom azota sa slobodnim elektronskim parom, koji određuje većinu njihovih svojstava. Amini su *organske baze* i *nukleofili*. U prirodi su amini veoma rasprostranjeni. Trimetilamin je sastojak životinjskih tkiva i posjeduje karakterističan miris ribe. Amino-kiseline su gradivne supstance proteina, a ciklične amino-baze su konstituenti nukleinskih kiselina. Alkaloidi, organske baze u biljkama, po svojoj strukturi su amini. Glavna karakteristika alkaloida je da veoma često imaju fiziološko dejstvo na ljude i životinje. Tako npr. nikotin je alkaloid iz duvana, a kokain stimulatивно sredstvo koje se nalazi u južnoameričkom koka grmu. Mnogi amini su fiziološki aktivna jedinjenja koja utiču na mozak, kičmenu moždinu i nervni sistem, kao što su neurotransmiteri epinefrin, serotonin i dopamin. Epinefrin, odnosno adrenalin, utiče na transformaciju glikogena u glukozu. Serotonin je hormon koji reguliše san i smatra se da njegov nedostatak dovodi do nekih oblika mentalne depresije. Parkinsonova bolest praćena je niskom koncentracijom dopamina. Takođe, grupi alkaloida pripadaju i morfin, efedrin, pseudoefedrin itd.

Atom azota sa pet valentnih elektrona gradi ukupno tri kovalentne veze s atomima ugljenika ili vodonika u neutralnim jedinjenjima. Atom azota u funkcionalnoj grupi može formirati jednostruke, dvostruke ili trostruke veze.



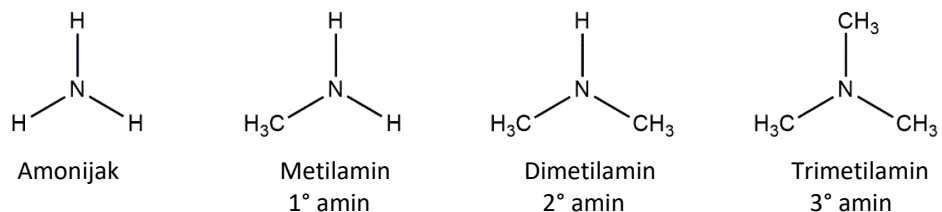
Slika 145. Funkcionalne grupe koje sadrže azot



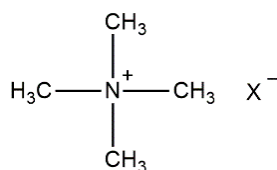
Nikotin

Svojstva i nomenklatura

Amini mogu biti alkil-supstituiscani (alkilamini) ili aril-supstituiscani (arilamini). Klasifikuju se kao primarni (RNH_2), sekundarni (R_2NH) ili tercijarni (R_3N), zavisno od broja organskih grupa vezanih za azot (Slika 146).



Slika 146. Nomenklatura amina

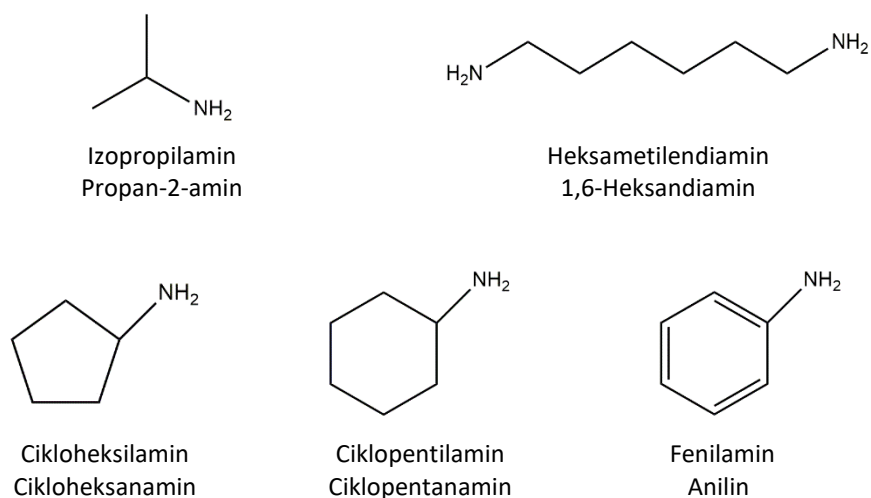


Struktura kvarternerne
amonijum-soli

Metilamin, CH_3NH_2 , je primarni, dimetilamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, je sekundarni, a trimetilamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ je tercijarni amin.

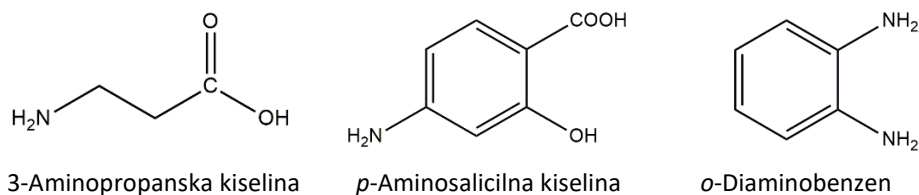
Jedinjenja koja sadrže azot, za koji su vezane četiri organske grupe, su kvartenerne amonijum-soli i u njima azot nosi formalni pozitivni naboj (bočna ilustracija).

Primarni amini se po IUPAC sistemu mogu imenovati na nekoliko načina. Za jednostavne amine dodaje se sufiks *-amin* na ime alkil-supstituenta. Takođe, sufiks *-amin* se može navesti kao nastavak osnovnog imena (Slika 147).



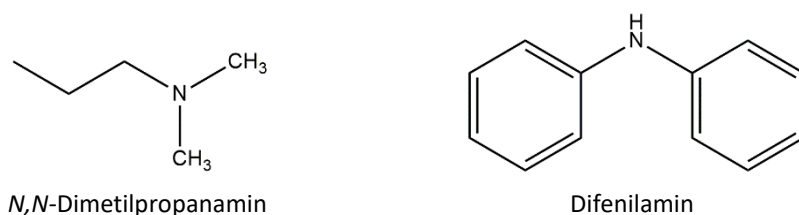
Slika 147. Nomenklatura primarnih amina

Amini sa više od jedne funkcionalne grupe se imenuju tako da se -NH_2 grupa smatra amino- supstituentom osnovnog molekula (Slika 148).



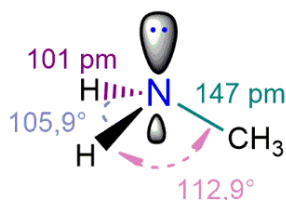
Slika 148. Nomenklature amina sa više od dvije funkcionalne grupe

Simetrični sekundarni i tercijarni amini se imenuju dodatkom prefiksa di- ili tri- prije naziva alkil-grupe. Nesimetrični supstituisani sekundarni i tercijarni amini se imenuju kao *N*-supstituisani primarni amini. Najveća alkil-grupa se bira za osnovno ime, dok su ostale alkil-grupe *N*-supstituenti na osnovnom lancu (Slika 149).



Slika 149. Primjeri nomenklature sekundarnih i tercijarnih amina

Tip hemijskog vezivanja u alkilaminima je sličan vezivanju u amonijaku. Uglovi i dužina veza u metilaminu prikazana je na Slici 150.



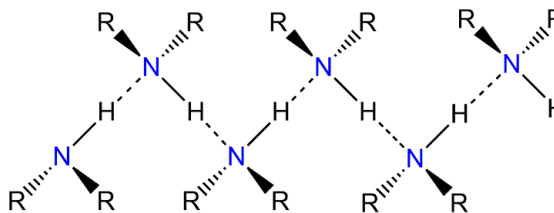
Slika 150. Dužine i uglovi veza u metilaminu

Atom azota je sp^3 -hibridizovan, sa tri supstituenta u tri ugla tetraedra i slobodnim elektronskim parom u četvrtom uglu. Ugao C-N-C veza je približno 109°. Za trimetilamin ugao C-N-C veze je 108°, a dužina C-N veze iznosi 147 pm.

Alkilamini imaju raznovrsnu primjenu u hemijskoj industriji kao materijal za proizvodnju insekticida i farmaceutskih proizvoda. Poput alkohola, amini sa manje od pet C atoma su dobro rastvorni u vodi.

Amini imaju vrlo karakterističan, neprijatan miris. Niskomolekularni amini kao što je npr. trimetilamin, imaju veoma karakterističan miris ribe, dok diamini kao što je pentan-1,5-diamin (1,5-pentandiamin), trivijalnog imena kadaverin, imaju izuzetno neprijatan miris raspadanja životinjskog tkiva.

Poput alkohola i karboksilnih kiselina, jedinjenja sa kiselim vodonikovim atomima, primarni i sekundarni amini grade- vodonične veze i asocijate u kojima se nalazi veliki broj molekula (Slika 151).



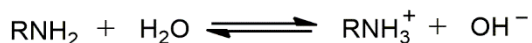
Slika 151. Građenje vodoničnih veza kod amina

Građenje jakih vodoničnih veza je razlog zbog kojeg amini imaju znatno više temperature ključanja od alkana slične molarne mase (Tabela 22).

Tabela 22. Uticaj strukture i funkcionalne grupe na T_k amina

Jedinjenje	Struktura	Molarna masa (g mol ⁻¹)	Temperatura ključanja (°C)
Dietilamin	CH ₃ CH ₂ NHCH ₂ CH ₃	73	56
Pentan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	36

Već je navedeno da hemijskim svojstvima amina dominira prisustvo slobodnog elektronskog para na azotu, koji ih čini *baznim* i *nukleofilnim*. Amini reaguju sa kiselinama i daju soli, kao i sa različitim elektrofilnim jedinjenjima u polarnim reakcijama. Amini su mnogo jače baze od alkohola i etara, njihovih kiseoničnih analoga. Kada se amini rastvore u vodi, uspostavlja se ravnoteža u kojoj voda djeluje kao kiselina i daje proton aminu.



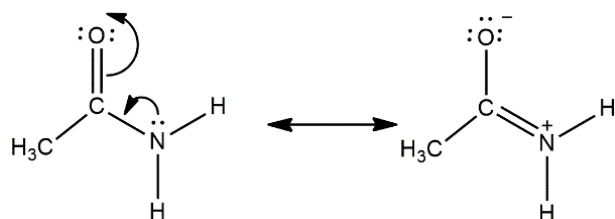
Najjednostavniji alkilamini su slični po baznosti sa pK_a vrijednostima svojih amonijum-jona u uskom opsegu od 10 do 11. Arilamini su značajno manje bazni od alkilamina, kao i aromatični heterociklični amini piridin i pirol. Primarni i sekundarni amini mogu djelovati i kao veoma slabe kiseline, jer se N-H proton može ukloniti pomoću dovoljno jake baze. Na fiziološkom pH od 7,3 praktično 100% metilamina u rastvoru koncentracije od 0,0010 mol dm⁻³ nalazi se u svom protonovanom obliku (Tabela 23).

Tabela 23. pK_a vrijednosti različitih amino-grupa

Azotno jedinjenje	pK_a konjugovane kiseline
Amonijak	9,24
Metilamin	10,62
Dimetilamin	10,73
Trimetilamin	9,79
Cikloheksilamin	10,66
Piridin	4,63
Acetamid	0,63

Isto važi za druge aminske baze, pa se zbog toga ćelijski amini navode u svom protonovanom obliku, dok se amino-kiseline navode u amonijum-karboksilatnom obliku, koji odgovara njihovoj strukturi na fiziološkoj pH vrijednosti.

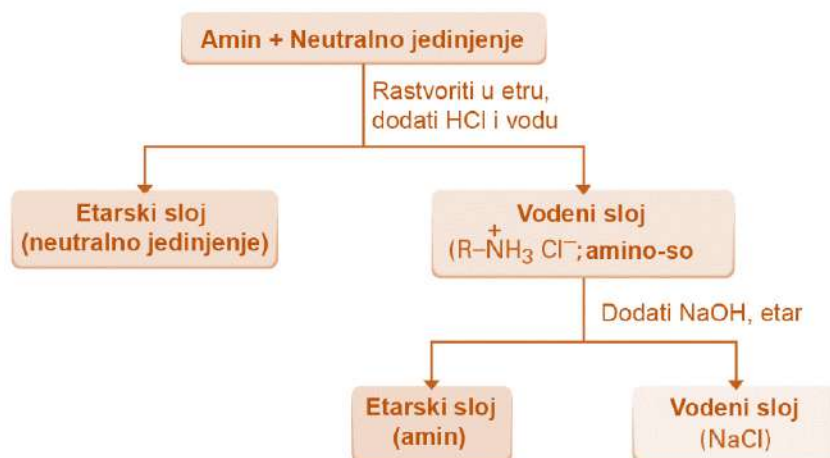
Za razliku od amina, amidi (RCONH_2) nisu bazni. Amidi ne podliježu protonovanju u prisustvu kiselina i slabi su nukleofili. Glavni razlog je *stabilizacija amida delokalizacijom slobodnog elektronskog para azota*, preklapanjem sa karbonilnom grupom. Može se reći da su amidi stabilniji i manje reaktivni, jer njihova struktura predstavlja rezonantni hibrid dvije forme (Slika 152). Ova rezonantna stabilizacija se gubi kada se azot protonuje, pa protonovanje nije favorizovano.



Slika 152. Rezonantna stabilizacija amida

Urea ili karbamid je organsko jedinjenje sa hemijskom formulom $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Molekul sadrži dvije amidne ($-\text{NH}_2$) grupe spojene karbonilnom ($-\text{C}=\text{O}$) funkcionalnom grupom. Urea učestvuje u metabolizmu jedinjenja koja sadrže azot kod životinja i glavna je azotno jedinjenje u urinu sisara. To je čvrsta, bijela supstanca bez mirisa, dobro rastvorna u vodi i nije toksična. Urea je u širokoj upotrebi kao đubrivo i važna sirovina u hemijskoj industriji. Termini urea i karbamid se takođe koriste za klasu hemijskih jedinjenja koja sadrže urea funkcionalnu grupu, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, gdje je karbonilna grupa vezana za dva organska aminska ostatka. Uree su strukturno slične amidima, karbamatima, karbodiimidima i tiokarbamidima.

Često je moguće iskoristiti baznost amina kao prednost pri njihovom prečišćavanju. Npr. ako se smješa baznog amina i neutralnog jedinjenja, kao što je keton ili alkohol, rastvori, preći će u vodeni sloj u obliku protonovane soli, dok neutralna jedinjenja ostaju u sloju organskog rastvarača. Shema razdvajanja amina iz smješe organskih jedinjenja prikazana je na Slici 153. Odvajanjem vodenog sloja i neutralizacijom amonijum-jona dodatkom baze, npr. NaOH , dobija se čisti amin.



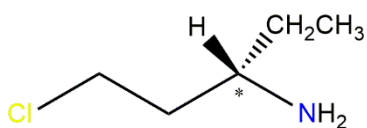
Slika 153. Postupak razdvajanja amina iz smješe organskih jedinjenja

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

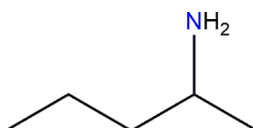
Zadatak 1.

Napišite sistemska IUPAC imena sljedećih jedinjenja na dva načina, kao alkilamine i kao alkanamine:

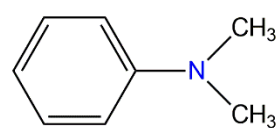
(a)



(b)



(c)



Zadatak 2.

Napišite strukturne formule jedinjenja čija su sistemska imena navedena:

(a) *N*-Etil-*N*-metilciklopentilamin (b) Trialilamin

(c) *N*-Metilanilin (d) *N*-Isopropilcikloheksilamin

Zadatak 3.

Koje jedinjenje je u svakom od parova baznije?

(a) CH₃CH₂NH₂ ili CH₃CH₂CONH₂ (b) NaOH ili CH₃NH₂

(c) CH₃NHCH₃ ili piridin

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Dokazne reakcije na amine

Dokazivanje primarnih amina karbilaminskom reakcijom. U epruvetu staviti malu granulu KOH, sipati 1 mL etanola i promućkati do potpunog rastvaranja KOH. Dodati 0,1 g uzorka i 3-4 kapi hloroforma, a zatim epruvetu zagrijati do ključanja. Oslobođanje karakterističnog mirisa je dokaz za primarni amin.

Dokazivanje sekundarnih amina pomoću ugljen-disulfida. U reagens-bocu od 250 mL odmjeriti 0,5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dodati 100 mL destilovane vode i u kapima dodavati CS_2 , uz povremeno mućkanje, dok prva kap ostane nerastvorena i padne na dno boce. U epruvetu sipati 1-2 kapi uzorka i 5 mL destilovane vode, a ako se amin slabo rastvara, dodati 1-2 kapi konc. HCl. U drugu epruvetu sipati 1 mL reagensa, 1 mL konc. vodenog rastvora NH_3 i 1 mL rastvora iz prve epruvete. Izdvajanje taloga je dokaz za prisustvo sekundarnog amina.

Dokazivanje tercijarnih amina limunskom kiselinom i anhidridom sirćetne kiseline. U porcelansku šolju sipati 2 kapi tercijarnog amina ili njegovog alkoholnog rastvora. Dodati 3 kapi 2% rastvora limunske kiseline u anhidridu sirćetne kiseline. Šolju zagrijati na ključalom vodenom kupatilu, pri čemu se rastvor oboji ljubičastocrvenom bojom.

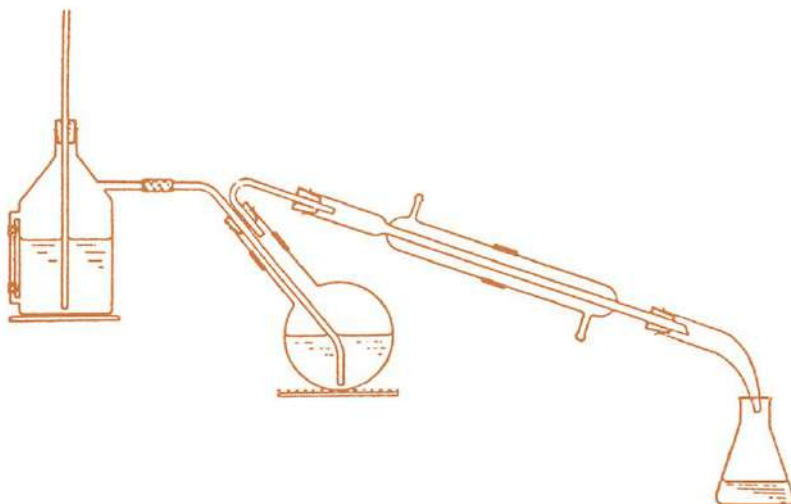
Eksperiment 2. Destilacija pomoću vodene pare

Destilacija vodenom parom se primjenjuje za prečišćavanje supstanci koje su termički nestabilne, a ne rastvaraju se ili se veoma slabo rastvaraju u vodi i predstavlja metodu pogodnu za izolovanje nekih klasa prirodnih proizvoda, kao što su alkaloidi, za odvajanje isparljivih jedinjenja iz smolastih proizvoda ili smješa sa neorganskim jedinjenjima i dr. U smješi dvije ili više tečnosti koje se ne miješaju, parcijalni pritisak svake od komponenti jednak je naponu pare čiste supstance i ne zavisi od molskog udjela komponente u smješi. To znači da svaka od komponenti isparava nezavisno od ostalih komponenti u smješi, što je suprotno od situacije kada se destiluje smješa tečnosti koje se potpuno miješaju. Zbog toga je ukupan napon pare iznad tečnosti jednak zbiru napona svih isparljivih jedinjenja i uvijek je veći od napona pare bilo koje komponente na bilo kojoj temperaturi. Direktna posljedica ovakvog ponašanja jeste da je temperatura ključanja smješe dvije tečnosti koje se ne miješaju uvijek niža od temperature ključanja bilo koje njene komponente.

Destilacija vodenom parom je veoma korisna kada je potrebno izolovati jedinjenje koje je nestabilno na temperaturi višoj od 100 °C i često se koristi za izolovanje etarskih ulja i drugih jedinjenja iz biljnog materijala. Treba naglasiti da se destilacijom vodenom parom ne mogu prečišćavati supstance koje se razgrađuju u dužem kontaktu s vodom na povišenoj temperaturi, zatim koje reaguju s vodom ili koje imaju suviše nizak napon pare na 100 °C (< 5 mm Hg). Primjer destilacije vodenom parom jedinjenja koje se ne miješa sa vodom je destilacija anilina. Zagrijavanjem vode i anilina ili uvođenjem vodene pare u anilin, do ključanja smješe dolazi na temperaturi od 98,4 °C, na kojoj zbir parcijalnih pritisaka vode (718 mm Hg) i anilina (42 mm Hg) dostiže atmosferski pritisak od 760 mm Hg. Odnos molskih udjela anilina i vode u gasovitoj fazi jednak je odnosu njihovih parcijalnih pritisaka, pa se može izračunati da je molski odnos anilina i vode u destilatu 42/718, odnosno 1/17. To znači da na svakih 17 molova vode destiluje 1 mol anilina, tj. da je maseni odnos anilina i vode 1/3,3. Destilacija anilina pomoću vodene pare je veoma efikasna i izvodi se na temperaturi 85 °C nižoj od njegove tačke ključanja ($T_k = 184$ °C). Zato prečišćavanje organskih jedinjenja ovom metodom ima veliku primjenu, naročito kada se to ne može postići običnom ili vakuum destilacijom.

Eksperiment 3. Sinteza i prečišćavanje anilina

Anilin se sintetizira reakcijom redukcije nitrobenzena, pri čemu se 12 g usitnjenog gvožđa i 16 mL vode stavi u balon zapremine 500 mL, koji je opremljen magnetnom ili mehaničkom miješalicom. Balon se blago zagrije i doda se nekoliko kapi nitrobenzena, a zatim i 5 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline i 10 g nitrobenzena u malim porcijama. Tokom ovog postupka sadržaj balona se energično miješa uz hlađenje da bi se temperatura održavala na oko 80-90 °C. Po završetku reakcije, odnosno kada prestane zagrijavanje reakcione smješe, sadržaj balona se destiluje vodenom parom. Destilat se prenese u lijevak za odvajanje i donji sloj anilina se ispusti. Vodeni sloj se zasiti natrijum-hloridom i ekstrahuje etrom da se odvoji zaostali anilin (oko 3 %). Dobijeni proizvod se može prečistiti destilacijom na 182 °C. Napisati odgovarajuću reakciju i izračunati prinos proizvoda.

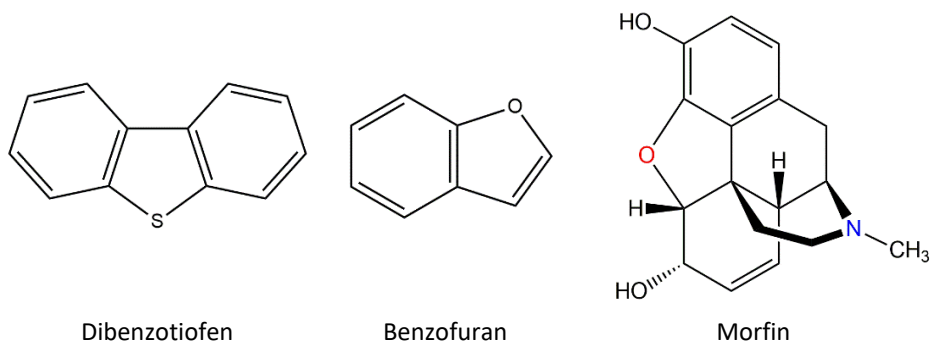


Slika 154. Aparatura za destilaciju vodenom parom

Heterociklična jedinjenja

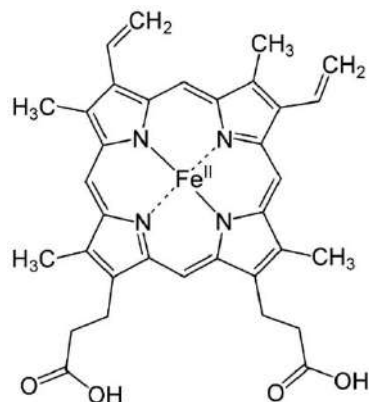
Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Ciklična jedinjenja koja sadrže dva ili više različitih atoma u prstenu, najčešće atome ugljenika u kombinaciji sa azotom, kiseonikom ili sumporom, nazivaju se *heterocikličnim jedinjenjima*. Prisustvo heteroatoma često uzrokuje da heterociklična jedinjenja pokazuju posebno hemijsko ponašanje. Većina fiziološki aktivnih jedinjenja posjeduje biološku aktivnost upravo zahvaljujući prisustvu heteroatoma, upravo u obliku prstenastih struktura uključujući ciklične etre, acetale, derivate karboksilnih kiselina i različite amine. Morfin, prirodni analgetik i opijat, izolovan iz opijuma, ime je dobio po *Morfusu*, grčkom bogu snova, benzofuran iz katrana kamenog uglja i dibenzotiofen, policiklično aromatični sumporno jedinjenje, primjeri su heterocikličnih jedinjenja koji su prikazani na Slici 155.

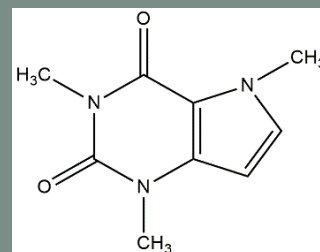


Slika 155. Primjeri heterocikličnih jedinjenja

Heterociklični amini su posebno česti i mnogi imaju važne biološke uloge. Hem, prenosilac kiseonika u krvi, i hlorofil iz zelenih biljaka su primjeri kompleksnih bioloških heterocikličnih jedinjenja (Slika 156 i Slika 157).



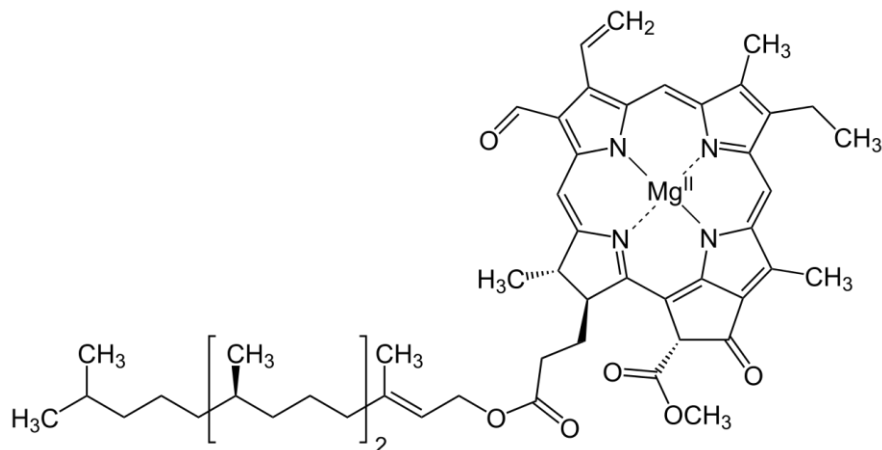
Slika 156. Hem, heterociklično jedinjenje koje ima funkciju prenošenja kiseonika u krvi



Kofein iz čaja i kafe



Heterociklična struktura penicilina uzrokuje njegovu antibiotsku aktivnost

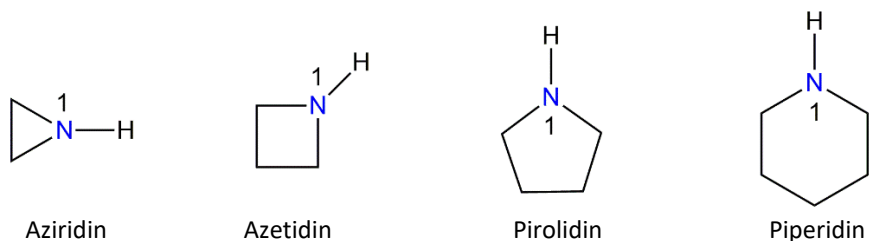


Slika 157. Hlorofil, primjer kompleksnog biološkog heterocikličnog jedinjenja

U nastavku poglavlja najviše pažnje ćemo posvetiti heterocikličnim jedinjenjima azota (cikličnim aminima) zbog njihove velike rasprostranjenosti, kako u živom svijetu, tako i u sintetičkim proizvodima.

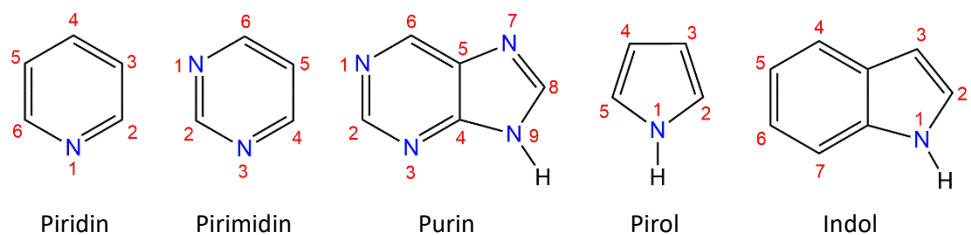
Svojstva i nomenklatura

Zasićena ciklična jedinjenja od tri do šest atoma u prstena, koji sadrže jedan atom azota, prikazani su na Slici 158.



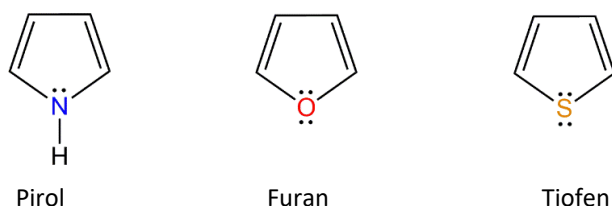
Slika 158. Osnove heterociklične strukture koje sadrže azot

Amini u kojima je atom azota dio aromatičnog prstena nazivaju se heterociklički aromatični amini. U tim jedinjenjima položaj supstituenata određuju se na osnovu položaja atoma azota kome je dodijeljen broj 1 uz smjer numerisanja koji će dati najmanje moguće brojeve u slučaju da prsten ima više od jednog atoma azota (Slika 159).



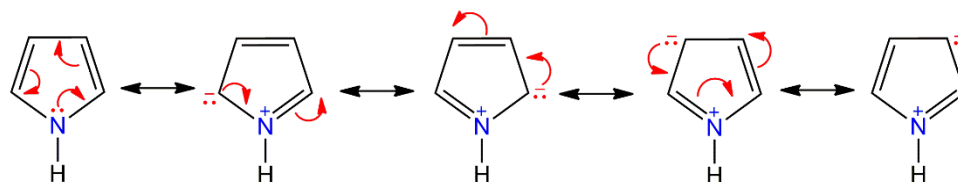
Slika 159. Azotna heterociklična jedinjenja

Većina heterocikla ima slična hemijska svojstva kao i njihovi analozi otvorenog niza. Laktoni i aciklični estri se ponašaju slično, laktami i aciklični amidi isto tako, kao i ciklični i aciklični etri. U nekim slučajevima, posebno kad je prsten nezasićen, heterocikli mogu imati vrlo interesantna i jedinstvena svojstva. Klasifikacija heterocikličnih jedinjenja često se vrši na osnovu veličine prstenaste strukture. Tako se u petočlane aromatične heterociklike svrstavaju pirol, furan i tiofen.



Slika 160. Petočlani aromatični heterocikli

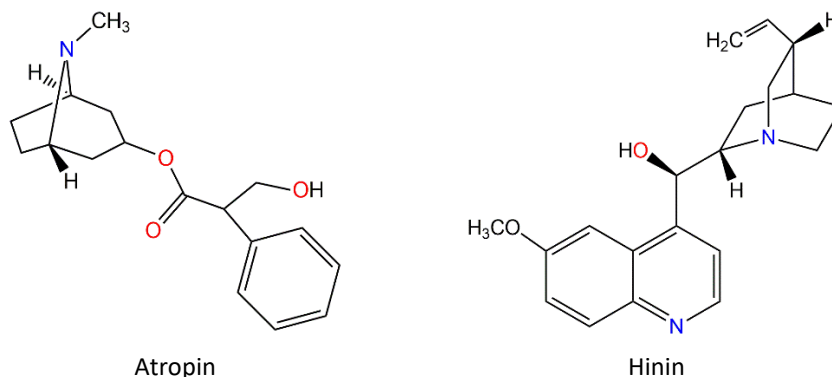
Ova jedinjenja se mogu posmatrati kao 1-(*N*, *O* ili *S*)-2,4-ciklopentadieni, sa sp^2 -hibridizovanim heteroatomom na kome se nalazi jedan (azot) ili dva (kiseonik, sumpor) slobodna elektronska para. Jedan slobodni elektronski par je delokalizovan, što zajedno sa nehibridizovanim *p* elektronima četiri atoma ugljenika daje ukupno šest delokalizovanih elektrona ($4n+2$ pravilo). Kao posledica delokalizacije, pirol, furan i tiofen pokazuju sva svojstva koja su karakteristična za aromatična jedinjenja. Delokalizacija slobodnog elektronskog para može se opisati rezonantnim strukturama (Slika 161).



Slika 161. Rezonantne forme pirola

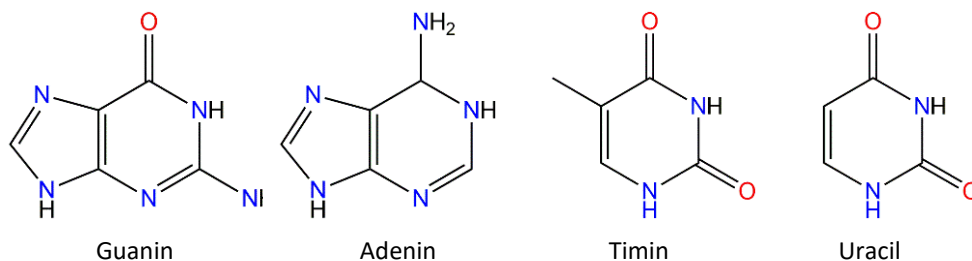
U uvodu prethodnog poglavlja (XVIII. Jedinjenja sa azotom. Amini) pomenuta je grupa organskih baznih molekula tzv. alkaloida. U različitim kulturama ljudi su tradicionalno koristili lišće, korijenje ili koru mnogih biljaka za liječenje ili postizanje drugih fizioloških efekata. Moderna hemija omogućila je izolovanje i prečišćavanje aktivnih supstanci iz takvih biljaka, a vrlo često i njihovu laboratorijsku sintezu ili modifikaciju. Danas je poznato preko 5000 različitih biljnih fiziološki aktivnih jedinjenja, koji sadrže aminske funkcionalne grupe, najčešće u obliku heterocikličnih struktura. U širem smislu u klasu alkaloida ubrajaju se sva organska jedinjenja ekstrahovana iz biljnog materijala, koja sadrže azot. Pored nikotina iz duvana, morfina iz opijuma i kofeina iz zrna kafe i listova čaja, čije su strukture prikazane na prethodnim stranama, poznati su brojni alkaloidi koji se koriste u savremenoj medicini. Tako, na primjer, hinin se javlja u kori biljke *Cinchona* L. i koristi se za liječenje malarije. Atropin, koji je izolovan iz

biljke *Atropa belladonna* L., koristi se za širenje zjenice oka kod pacijenata koji se podvrgavaju pregledu oka. Atropin se također koristi kao preoperativni lijek za opuštanje mišića i smanjenje lučenja kod hirurških pacijenata. Strukture atropina i hinina prikazane su na Slici 162.



Slika 162. Strukture atropina i hinona

Veliki biološki značaj imaju heterociklične baze koje ulaze u sastav nukleinskih kiselina. Na Slici 163. prikazana je njihova struktura.



Slika 163. Heterociklične baze koje ulaze u sastav nukleinskih kiselina

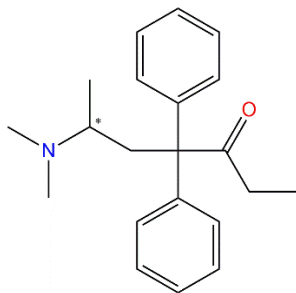
Više detalja o strukturi i svojstvima heterocikličnih jedinjenja može se naći u odabranoj literaturi iz organske hemije kao što je npr. knjiga *Heterocyclic Chemistry*, autora Johna A. Joulea i Keitha Millsa.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

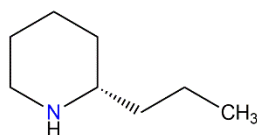
Zadatak 1.

Klasifikujte sljedeća jedinjenja na osnovu prisutne funkcionalne grupe koja sadrži azot:

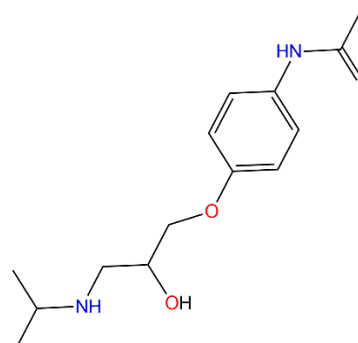
- (a) Metadon, za liječenje zavisnosti od heroina i detoksikaciju



- (b) Koniin, alkaloid iz biljke kukuta, kojim je otrovan Sokrat



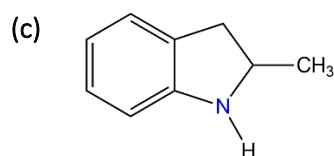
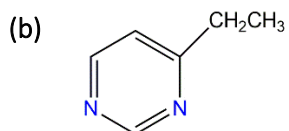
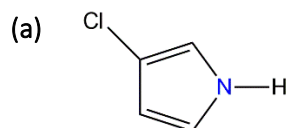
- (c) Praktolol, kardioselektivni β -blokator*



**Lijek je stavljen u upotrebu 1970. godine i povučen nakon pet godina, 1975. godine zbog izazivanja sljepila koje su pacijenti spontano prijavljivali.*

Zadatak 2.

Imenujte sljedeća jedinjenja:



Zadatak 3.

Nacrtajte strukture sljedećih jedinjenja:

- (a) 2-Etilpirol (b) 3-Brompiridin
(c) 2,5-Dimetilpirimidin (d) 2,6,8-Trimetilpurin
-

EKSPERIMENTALNI DIO

Ekstrakcija nikotina iz duvana

Svježi listovi duvana se operu, izrežu u tanke trake i suše na suncu ili u sušnici na temperaturi ispod 40 °C. Takođe, može se koristiti i komercijalni duvan. Osušene listove sprášiti i 0,1 g praha ekstrahovati tri puta sa po 5 mL metanola u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 30 min. Ekstrakt profiltrirati i filtrate upariti skoro do suva pomoću Kuderna-Danish isparivača. Alternativno, može se koristiti rotacioni vakuum-isparivač. Ekstrakt zatim prečistiti propuštanjem kroz kolonu ($d = 1$ cm), kojoj se na dno postavi isprana pamučna vata, a zatim sloj od aktiviranog silika-gela (10 g) visine 5 cm i na vrhu sloj od 1,5 cm anh. natrijum-sulfata. Kolona se ispere sa 5 mL rastvarača, a zatim se sa 1 mL rastvarača uzorak nanosi na kolonu, i zatim se doda još 2 mL rastvarača. Kolona se eluira sa 60 mL rastvarača brzinom 3–5 mL min⁻¹. Sakupljeni eluat se ponovo koncentruje do 2 mL na prethodno opisani način. Na kraju se prije GC-MS analize dobijeni ekstrakt (2 mL) filtrira kroz komercijalni filter (Millipore).

Određivanje nikotina metodom UV-Vis spektrofotometrije

Nikotin se može kvantitativno odrediti metodom UV-Vis spektrofotometrije mjerenjem apsorbancije na 245 nm. Konstruisati kalibracionu krivu određivanjem apsorbancije za najmanje četiri različite koncentracije u opsegu od 10 do 100 µg mL⁻¹, a zatim na osnovu apsorbancije odrediti koncentraciju nikotina u ekstraktu duvana.

Određivanje nikotina metodom gasne hromatografije-masene spektrometrije (GC-MS)

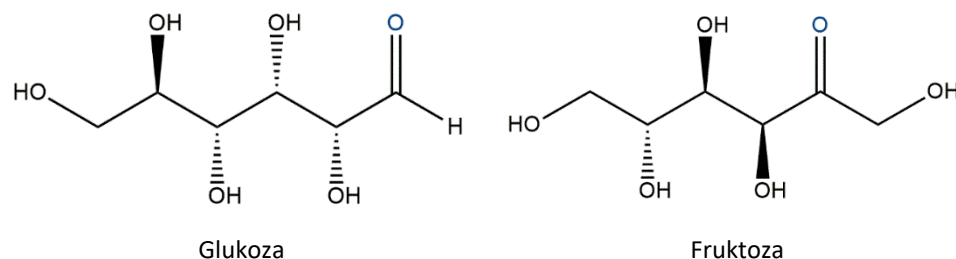
Postavljanje metode za GC–MS određivanje nikotina zavisi od ispitivanog uzorka i samog instrumenta koji se koristi. Ovdje je navedena jedna od pogodnih metoda za određivanje nikotina: elektron-jonizacioni sistem sa energijom jonizacije od 70 eV uz helijum kao noseći gas, brzina protoka od 1 mL min⁻¹. Injektor i isparivač se podešavaju na 250 i 300 °C, temperatura pećnice se programira od 50 do 200 °C pri brzini od 8 °C min⁻¹, zatim se 20 min zadrži na 200 °C i na kraju zagrije na 300 °C brzinom 10 °C min⁻¹. Razblaženi uzorak (1:100, v/v, u metanolu) zapremine 0,2 µL se injektuje bez razdjeljivanja protoka (tzv. *splitless mode*). Dobijeni hromatogram je potrebno analizirati na osnovu baze podataka samog instrumenta. Odrediti sadržaj nikotina u listovima duvana na osnovu prethodno formirane kalibracione krive. Kalibraciju izvršiti korišćenjem serije rastvora nikotina poznate koncentracije.

Ugljeni hidrati

Šira slika – zašto su važna ova jedinjenja

Ugljeni hidrati su prisutni u svakom živom organizmu. Šećeri i škrob u hrani, kao i celuloza u drvetu, papiru i pamuku gotovo da su potpuno čisti ugljeni hidrati. Modifikovani ugljeni hidrati čine dio značajan dio membrana živih ćelija (glikolipidi i glikoproteini), neki članovi ove klase jedinjenja ulaze u sastav nukleinskih kiselina, a neki ugljeni hidrati se koriste kao lijekovi. Riječ "ugljeni hidrati" potiče od formule za glukozu, $C_6H_{12}O_6$, prvi jednostavni ugljeni hidrat koji je izolovan 1884. godine. Smatralo se da je glukozu u stvari hidrat ugljenika, $C_6(H_2O)_6$. Iako se ovo pokazalo kao netačno, naziv je zadržan i danas se odnosi na široku klasu polihidroksilnih aldehida i ketona koji se uobičajeno nazivaju šećerima. Ugljeni hidrati se smatraju polifunkcionalnim jedinjenjima, jer posjeduju više funkcionalnih grupa (Slika 164).

Ugljeni hidrati nastaju u zelenim biljkama tokom procesa fotosinteze, složenog procesa u kojem Sunčeva svjetlost daje energiju za pretvaranje CO_2 i H_2O u glukozu i kiseonik. Veliki broj molekula glukoze zatim se hemijski povezuje u obliku celuloze ili skroba radi efikasnijeg skladištenja u biljci. Procjenjuje se da se više od 50% suve Zemljine biomase, uključujući sve biljke i životinje, sastoji od polimera glukoze. Životinjama ugljeni hidrati kroz hranu predstavljaju lako dostupan izvor energije. To znači da ugljeni hidrati djeluju kao hemijski intermedijeri preko kojih se Sunčeva energija skladišti i omogućava život na Zemlji.



Slika 164. Strukturne formule glukoze i fruktoze

Ljudi i većina ostalih sisara nema enzime koji su potrebni za probavu celuloze, škrob preostaje kao osnovni prehrambeni izvor ugljenih hidrata. S druge strane, krave i drugi preživari posjeduju predželudac u kome se nalaze mikroorganizmi sposobni da hidrolizuju celulozu, pa su trava i sijeno glavna hrana za ove životinje.

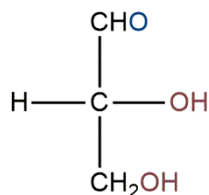
Podjela ugljenih hidrata

Ugljeni hidrati se generalno dijele u tri velike grupe. Ova podjela se zasniva na broju ugrađenih osnovih strukturnih jedinica u molekul ugljenog hidrata.

1. *Monosaharidi* su najjednostavniji ugljeni hidrati. Oni uglavnom sadrže tri do šest atoma ugljenika i ne mogu se hidrolizovati u jednostavnije molekule. Primjeri su glukoza i fruktoza.
2. *Oligosaharidi* sadrže obično 2-10 ostataka monosaharida, što znači da podliježu hidrolizi pri čemu se mogu dobiti isti ili različiti monosaharidi. Oligosaharidi obuhvataju disaharide, trisaharide i tako dalje, u zavisnosti od broja povezanih jedinica monosaharida. Na primjer, disaharid laktoza ili "mliječni šećer" sadrži jedan molekul glukoze i jedan molekul galaktoze. Maltoza, takođe disaharid, sadrži dva ostatka glukoze.
3. *Polisaharidi* sadrže i do nekoliko hiljada kovalentno povezanih ostataka monosaharida. Ako su izgrađeni od samo jedne vrste monosaharidnih ostataka, nazivaju se *homopolisaharidi*. Primjeri homopolisaharida su skrob i celuloza iz biljaka. Tako će hidroliza homopolisaharidne celuloze dati isključivo glukozu. Glikogen, koji se ponekad naziva i životinjski skrob, takođe je homopolisaharid glukoze. Polisaharidi koji su izgrađeni od dvije ili više vrste monosaharida nazivaju se *heteropolisaharidi*.

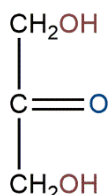
S obzirom da se monosaharidi ne mogu hidrolizovati nazivaju se *prostim šećerima*, dok su oligo- i polisaharidi *složeni ugljenihidrati*.

Monosaharidi



Gliceraldehid

2,3-Dihidroksipropanal je najjednostavnija aldoza

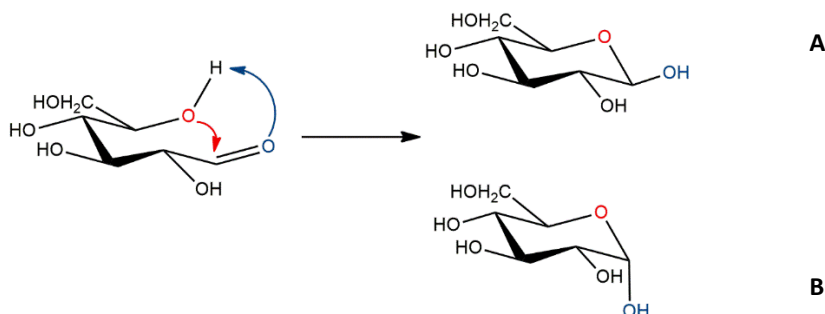


1,3-Dihidroksiaceton je najjednostavnija ketoza

Monosaharidi su u oligo- i polisaharidima povezani acetalnim vezama, koje se u hemiji ugljenih hidrata nazivaju *glikozidne veze*. Glikozidne veze se uspostavljaju između aldehidne ili keto-grupe jednog monosaharida i hidroksilne grupu drugog monosaharida. Hidrolizom glikozidnih veza dobijaju se monosaharidi.

Monosaharidi se dalje mogu klasifikovati na dva načina. Prema funkcionalnoj grupi u najvišem oksidacionom stanju (aldehidnoj ili keto-grupi) monosaharidi se dijele na *aldoze* i *ketoze*. Prefiksi tri-, tetra-, penta- i hekso- označavaju broj atoma ugljenika u odgovarajućoj aldozi ili ketozi. Atomi ugljenika u aldozama se numerišu od karbonilnog ugljenika, dok se u ketozama numerišu počevši od kraja ugljenikovog lanca koji je najbliži karbonilnom ugljeniku. Već smo utvrdili da aldehidi i ketoni reverzibilno reaguju sa alkoholima, pri čemu nastaju hemiacetali, odnosno hemiketali (Poglavlje XV). Kada se hidroksilna i karbonilna grupa nalaze u istom molekulu, konstanta ravnoteže za stvaranje cikličnog hemiacetala u ovoj intramolekularnoj reakciji veća je nego za intermolekularnu reakciju. Ciklični hemiacetali koji sadrže pet ili šest atoma u prstenu su najstabilniji i najčešći, tako da prevladavaju nad strukturom otvorenog lanca. Ciklični hemiacetali i hemiketali ugljenih hidrata koji sadrže petočlane prstenove nazivaju se *furanozama*, dok se ciklični hemiacetali i hemiketali sa šestočlanim prstenom nazivaju se *piranozama*. Ova imena su dobijena na osnovu nomenklature odgovarajućih heterocikličnih struktura furana i pirana.

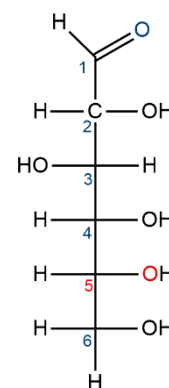
Kada se glukoza i druge aldoheksoze nalazi u cikličnom obliku hemiacetala, nastala ciklična struktura nalazi se u konformaciji stolice, rezultujući u novom asimetričnom centru na karbonilnom ugljeniku (anomernom ugljeniku), koja se označava sa α ili β , dok se odgovarajući stereoizomeri nazivaju *anomerima*.



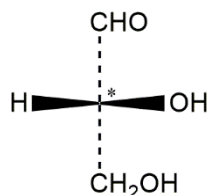
Slika 165. Reakcija ciklizacije glukoze. A) β -glukopiranoza; B) α -glukopiranoza

Stereohemija monosaharida

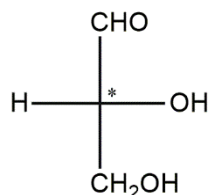
Veoma često se monosaharidi predstavljaju u obliku otvorenog lanca pomoću Fischerovih projekcionih formula. U Fischerovoj projekcionoj formuli vertikalna linija predstavlja lanac atoma ugljenika. Grupe na krajevima ovog lanca nalaze se ispod ravni papira, dok se svi atomi ili grupe povezani horizontalno nalaze iznad ravni papira. Prema konvenciji karbonilni atom ugljenika nalazi se na gornjoj strani formule.



Glukoza



Glicerinaldehid, klinasta formula
 $[\alpha]_D^{25} = +13,5^\circ$



Glicerinaldehid
 Fischerova projekciona formula

*Zvezdica označava asimetrični ugljenikov atom, odnosno stereogeni centar

Slika 166. Reakcija ciklizacije glukoze. A) β -glukopiranoza; B) α -glukopiranoza

Najjednostavnija aldoza, glicerinaldehid, ima tri atoma ugljenika, od kojih je jedan asimetričan. Zbog toga ova aldotrioza može postojati u dva enantiomerna oblika. Veliki broj organskih molekula su optički aktivni, odnosno imaju karakteristiku da, zbog svoje asimetrične strukture, skreću ravan planarno polarizovane svjetlosti. Za ova jedinjenja *specifična optička rotacija* je važna fizička konstanta, koja se koristi za identifikaciju, kao i za proveru hemijske i optičke čistoće supstance ili optičkih izomera (enantiomera).

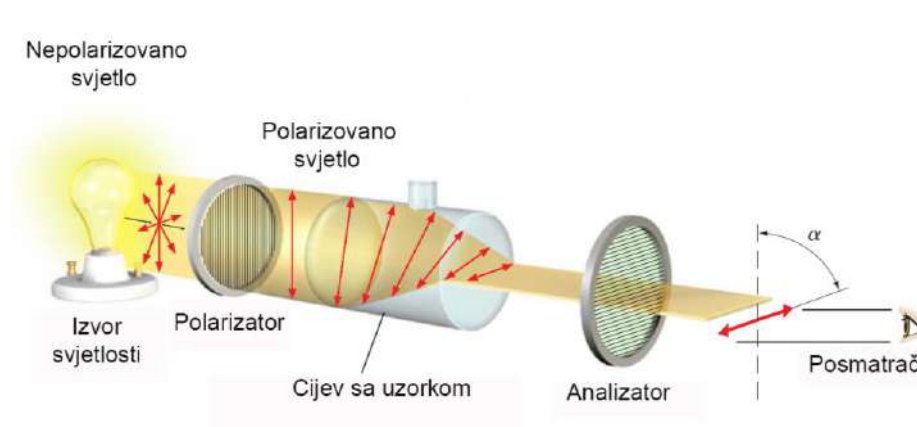
Za određivanje optičke rotacije koristi se polarimetar. Svjetlost se od izvora usmjerava na polarizator, polarizuje i dijeli, a zatim se polarizovan zrak (natrijumova D linija, $\lambda=589,3$ nm) propušta kroz uzorak, koji uzrokuje obrtanje ravni svjetlosti za određeni ugao. Vrijednost ugla se očitava, a specifična rotacija za rastvor se izračunava prema formuli:

$$[\alpha]_D^T = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

gdje je $[\alpha]_D^T$ specifična rotacija na T °C, α ugao zakretanja u stepenima, l dužina puta svjetlosti u dm, c koncentracija uzorka u g po 100 mL rastvora. Ako se ispituju čiste tečnosti koristi se sljedeća formula:

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l \cdot \rho}$$

gdje je ρ gustina tečnosti. Kod savremenih aparata vrijednost optičke rotacije očitava se direktno. Shema polarimetra prikazana je na Slici 167.

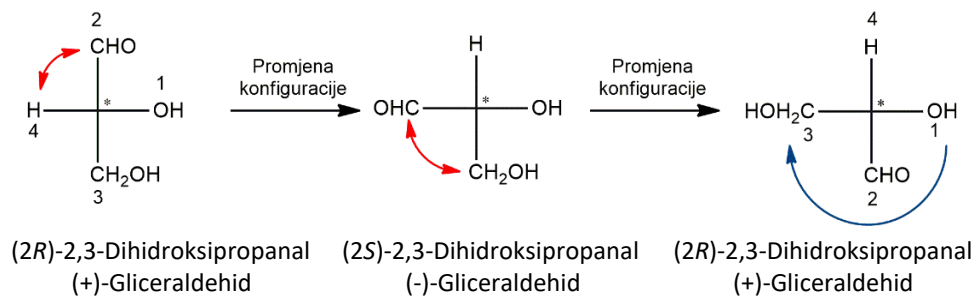


Slika 167. Shema polarimetra za određivanje specifične optičke rotacije

R enantiomer gliceralehida koji se javlja u prirodi je *desnogiri*, što znači da zakreće ravan planarno polarizovane svjetlosti udesno, odnosno u smjeru kazaljke na satu. Označava se oznakom (+), a izmjerena vrijednost specifične rotacije gliceralehida iznosi $[\alpha]_D^{25} = 13,5^\circ$. Supstance koje ravan planarno polarizovane svjetlosti zakreću ulijevo su *lijevogire* i imaju oznaku (-). Dok je optička rotacija eksperimentalni podatak koji može biti (+) ili (-), oznake *R* ili *S* se odnose na *apsolutnu konfiguraciju* hiralnog centra, koja se određuje na osnovu *Cahn-Ingold-Prelogovih pravila prioriteta* (Poglavlje X i Poglavlje XI). Ne postoji direktna relacija između znaka optičke rotacije kao fizičkog svojstva supstance i apsolutne konfiguracije koja spada u domen nomenklturnih pravila.

Za određivanje apsolutne konfiguracije direktno iz Fischerove formule, potrebno je prvo odrediti red prioriteta svih supstituenata na asimetričnom ugljenikovom atomu, a zatim supstituent najmanjeg prioriteta (4, što je obično atom vodonika, dovesti u gornji položaj (Slika 168). To se najjednostavnije može postići dvostrukom zamjenom položaja dva supstituenta. Treba zapaziti da zamjena položaja bilo koja dva supstituenta na asimetričnom C atomu dovodi do promjene njegove konfiguracije. Tako, prva

zamjena mjesta supstituenata u molekulu (+)-glicerinaldehida, gdje mjesto mijenjaju vodonik i aldehidna grupa, promijeniće njegovu konfiguraciju u (-)-glicerinaldehid. Sada se vodonik nalazi u odgovarajućem položaju za određivanje apsolutne konfiguracije. U sljedećem koraku potrebno je zamijeniti mjesta dva druga supstituenta da bi se ponovo dobila konfiguracija (+)-glicerinaldehida. Na kraju se odredi smjer supstituenata 1-3 koji se kreću udesno. Ovo znači da (+)-glicerinaldehid ima R konfiguraciju asimetričnog C atoma (Slika 168).

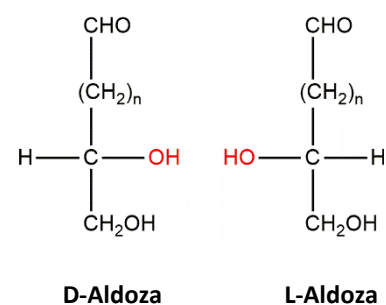


Slika 168. Određivanje apsolutne konfiguracije monosaharida na osnovu Fischerove projekcione formule

Postoji još nekoliko načina manipulacije Fischerovim projekcionim formulama radi određivanja apsolutne konfiguracije o čemu se detaljnije može čitati u literaturi iz oblasti stereochemije organskih molekula.

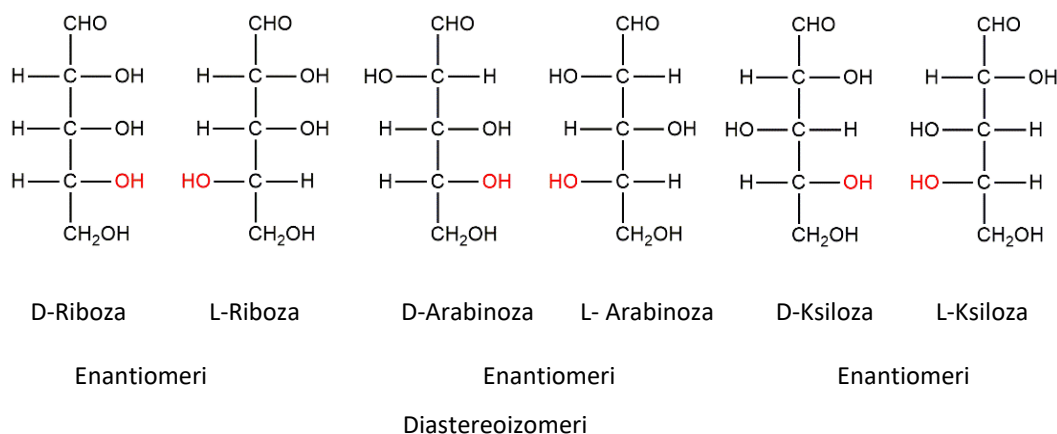
U monosaharidima sa više od jednog stereogenog centra na ovaj način ili uz male modifikacije može se odrediti apsolutna konfiguracija svakog od njih. Međutim, Fischerove projekcione formule i stereochemijski sistem relativnih konfiguracija, koji su krajem 1906. godine uveli Emil Fischer i Martin Rosanoff, i dalje je često koristi upravo za ugljene hidrate, kao i za aminokiseline. U Fischerovom sistemu, konfiguracija određenog enantiomera se određuje u odnosu na konfiguraciju (+)-glicerinaldehida koji se javlja u prirodi, kome je u projekcionoj formuli hidroksilna grupa na asimetričnom C-2 atomu, smještena s desne strane. Fischer je pretpostavio ovakvu strukturu prirodnog glicerinaldehida koga je nazvao D-glicerinaldehid. U skladu s tim, drugi enantiomer, nazvan je L-glicerinaldehid, i kod njega se hidroksilna grupa na C-2 atomu nalazi sa lijeve strane. Relativne konfiguracije svih drugih monosaharida su određene na osnovu pretpostavljene konfiguracije glicerinaldehida, tako što je posmatran položaj hidroksilne grupe na pretposlednjem ugljenikovom atomu.

Sva jedinjenja kod kojih se hidroksilna grupa na ovom atomu nalazi sa desne strane označeni su kao D-enantiomeri, dok je kod L-enantiomera ova hidroksilna grupa sa lijeve strane. Tek je 1951. godine na osnovu difrakcije X-zraka na mješovitoj Na,Rb-soli vinske kiseline određena apsolutna konfiguracija vinske kiseline, na oba asimetrična C atoma. Ispostavilo se da su proizvoljno predložene D- i L-konfiguracije vinske kiseline postavljene na osnovu strukture D-glicerinaldehida, bile tačne. Iako sistem relativnih konfiguracija ugljenih hidrata stereochemijski opisuje molekul na osnovu

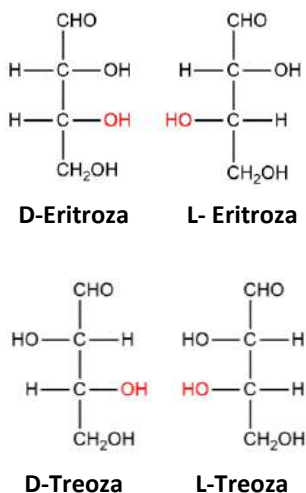


konfiguracije jednog asimetričnog atoma (asimetričnog atoma sa najvećim brojem, koji je najudaljeniji od karbonilnog ugljenika), konfiguracije svih asimetričnih atoma zavise od njihovog relativnog položaja u odnosu na ovaj referentni asimetrični atom.

Monosaharidi koji se razlikuju po konfiguraciji na bilo kom drugom asimetričnom C atomu osim pretposlednjeg ili na više od jedne hidroksilne grupe nalaze se u tzv. *dijastereoizomernom* odnosu. Na primjer, aldopentoza sa svim hidroksilnim grupama sa iste strane Fischerove projekcije formule naziva se riboza. D- i L-Enantiomer riboze ima hidroksilnu grupu na C-4 na desnoj, odnosno lijevoj strani projekcije formule. Kada se u odnosu na D-ribozu promijeni konfiguracija na C-3 onda se dobija drugo jedinjenje, D-ksiloza, koje je diastereoizomer riboze. Isto razmatranje vrijedi i za D- i L-arabinozu.



Slika 169. Određivanje apsolutne konfiguracije monosaharida na osnovu Fischerove projekcije formule

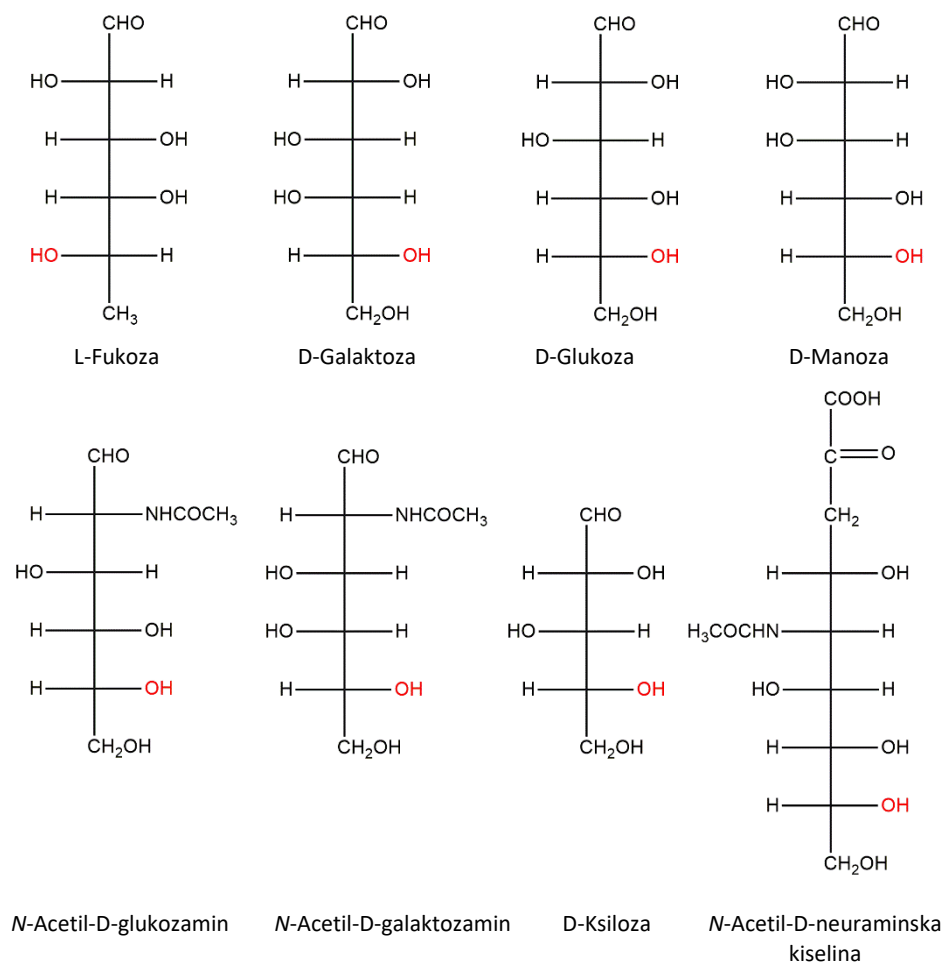


Iako je ovaj sistem uvođenja stereoheмиjske nomenklature na prvi pogled proizvoljan, on je zasnovan na biosintetskom porijeklu monosaharida. Svi monosaharidi koje se sintetišu u ćelijama za prekursor imaju D-gliceraldehid, pri čemu se lanac proširuje od položaja C-1. Zato gotovo svi monosaharidi koji se javljaju u prirodi imaju istu konfiguraciju na C atomu koji je najdalji od karbonilne grupe kao D-gliceraldehid. Putevi biosinteze monosaharida dakle daju razlog zašto se položaj hidroksilne grupe na atomu ugljenika koji je najudaljeniji od karbonilne grupe određuje relativnu konfiguraciju kao D ili L.

Postoje dvije aldotetroze, to su D- i L-eritroza i D- i L-treoza. Pored riboze i ksiloze, postoji i treća aldopentoza, D- i L-arabinoza. Od osam aldoheksosa D-glukoza i D-galaktoza su najrasprostranjenije u prirodi. D-manoza i D-taloza se javljaju u manjim količinama, dok su ostale aldoheksoze, uključujući D-alozu, D-altrozu, D-gulozu i D-idozu, vrlo rjetke u prirodi.

Za pravilno funkcionisanje organizma čovjeku je neopodno prisustvo osam esencijalnih monosaharida. Iako se svih osam po potrebi može

metabolički sintetisati iz jednostavnijih prekursora, energetski je povoljnije njihovo unošenje putem hrane. To su L-fukoza (6-deoksi-1-galaktoza), D-galaktoza, D-glukoza, D-manoza, *N*-acetil-D-glukozamin, *N*-acetil-D-galaktozamin, D-ksiloza i *N*-acetil-D-neuraminska kiselina. Svi učestvuju u sintezi složenih jedinjenja koja izgrađuju ćelijske membrane, s tim da je glukoza ujedno i primarni izvor energije. Esencijalni monosaharidi prikazani su na Slici 170.

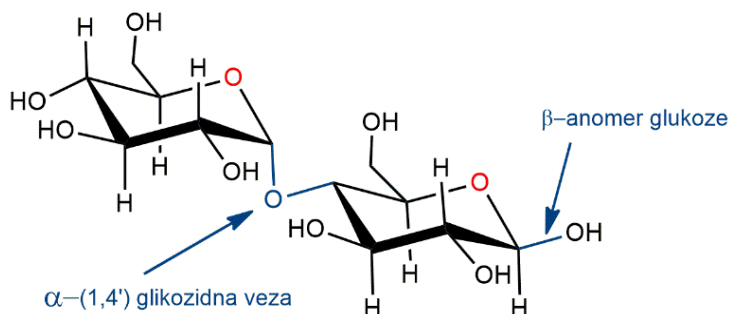


Slika 170. Osam osnovnih monosaharida neophodnih za pravilno funkcionisanje metabolizma čovjeka

Disaharidi

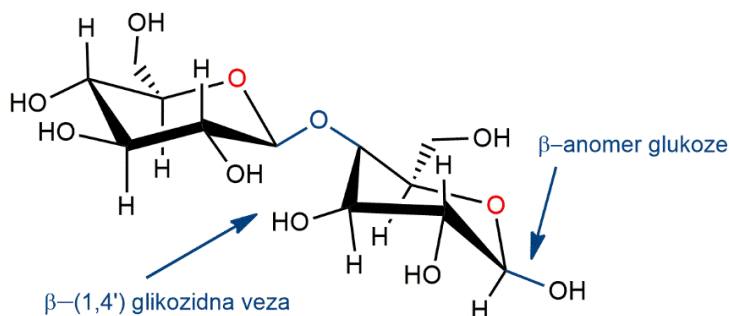
Dihaharidi su glikozidi nastali reakcijom dva molekula monosaharida, pri čemu je jedna jedinica monosaharida hemiacetal ili hemiketal. Disaharidi se najčešće povezuju glikozidnom vezom između C-1 hemiacetala aldoze i C-4 atoma drugog monosaharida. Takva glikozidna veza označava se kao (1,4') ili kao (1→4). Broj 1 u odnosi se odnosi na anomerni ugljenik prvog monosaharida, a broj 4 na C-4 atom drugog monosaharida. Maltoza, laktoza i celobioza imaju (1,4') glikozidnu vezu. Konfiguracija na anomernom ugljeniku (C-1) označava se sa α ili β .

Maltoza se sastoji od dva molekula glukoze koje su povezane α -(1,4') glikozidnom vezom. Maltoza nastaje kao rezultat enzimske hidrolize amiloze, homopolisaharida u prisustvu enzima *amilaze*. Enzim *maltaza* hidrolizuje glikozidnu vezu u maltozi dajući dva molekula glukoze. Komercijalna maltoza proizvodi se od skroba koji je tretiran ječmenim slalom.



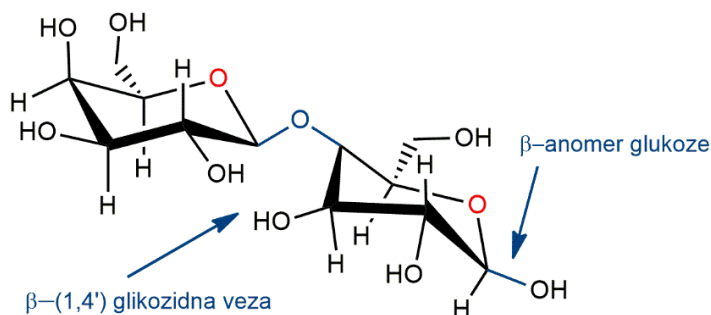
Slika 171. Struktura maltoze (4-O-(α -D-glukopiranozil)- β -D-glukopiranoze)

Celobioza se sastoji od dva molekula glukoze koje su povezane β -(1,4') glikozidnom vezom. Celobioza se dakle razlikuje od maltoze po konfiguraciji na glikozidnoj vezi. Može se dobiti enzimskom ili kiselinom hidrolizom celuloze i celulozom bogatih materijala kao što su pamuk, juta i papir.



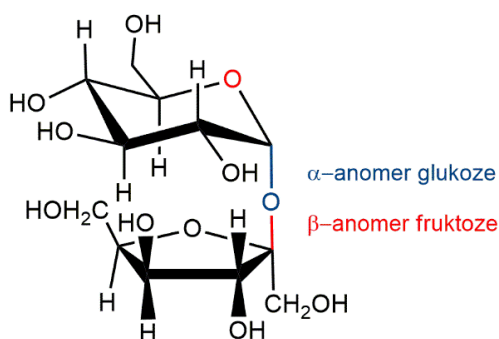
Slika 172. Struktura celobioze (4-O-(β -D-glukopiranozil)- β -D-glukopiranoze)

Laktoza ili mliječni šećer (lat. *lac*, mlijeko) je disaharid koji se nalazi u mlijeku mnogih sisara. Sastoji se od molekula galaktoze koji je β -(1,4') glikozidnom vezom povezan sa D-glukozom. Hidrolizom laktoze dobijaju se galaktoza i glukoza. Galaktoza se prevodi u glukozu djelovanjem enzima pod imenom *UDP-galaktoza-4-epimeraza*. Ovaj enzim hidroksilnu grupu na C-4 položaju oksiduje u keto grupu, a zatim s druge strane dodaje hidridni anjon. Čovjek posjeduje enzim β -galaktozidazu (*laktazu*) koji hidrolizuje β -(1,4') glikozidnu vezu u laktozi, ali ne i β -(1,4') vezu u celobiozi.



Slika 173. Struktura laktoze (4-O-(β-D-galaktopiranozil)-β-D-glukopiranoze)

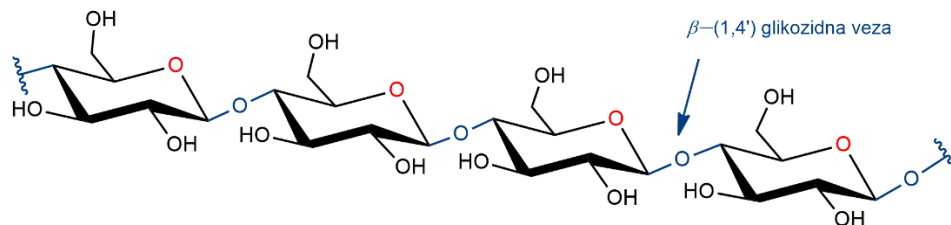
Saharoza ili obični konzumni šećer je disaharid α-D-glukopiranoze i β-fruktofuranoze u kojem su povezani anomerni centri (1,2'). Saharoza ima i acetalnu i ketalnu funkcionalnu grupu. Nijedan prsten ne može postojati u ravnoteži sa otvorenim aldehydom ili ketonom. Kao rezultat toga, saharoza ne može proći mutarotaciju i nije redukujući šećer.



Slika 174. Struktura saharoze (α-D-glukopiranozil-β-D-fruktofuranozida)

Polisaharidi

Polisaharidi su polimeri monosaharida. Strukturne varijacije koje su moguće kod ove vrste jedinjenja premašuje raznolikost alkenских polimera, posebno u pogledu dužine lanca i broja i mjesta grananja. Ipak, bez obzira na to, tri najrasprostranjenija prirodna polisaharida, celuloza, skrob i glikogen, nastaju od istog monomera, glukoze.

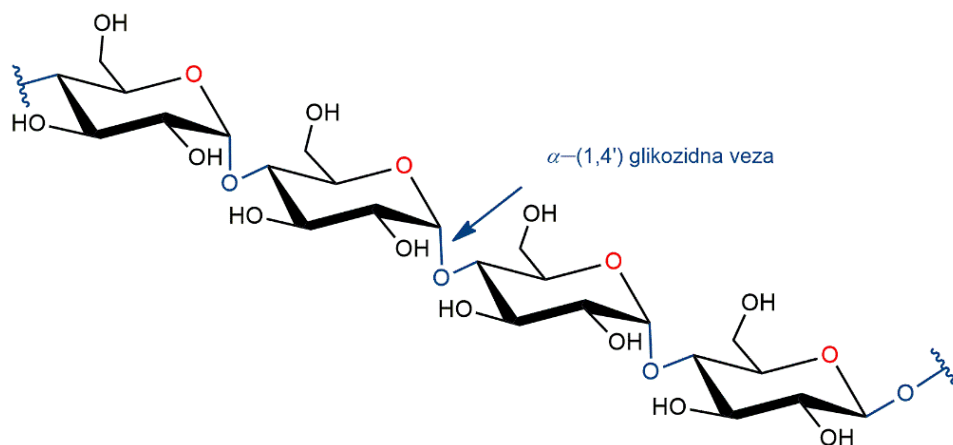


Slika 175. Struktura celuloze

Celuloza i skrob su linearni polimeri. Celuloza je poli- β -glukopiranozid sa 1,4' vezama i sadrži oko 3000 ostataka monomernih jedinica, odnosno molarne mase oko $500000 \text{ g mol}^{-1}$

U prirodi celuloza ima prvenstveno strukturnu ulogu kao materijal koji daje biljkama čvrstoću i rigidnost. Pojedinačni makromolekularni lanci celuloze međusobno se povezuju višestrukim vodoničnim vezama. Zbog izuzetno velikog broja vodoničnih veza za posljedicu ima veoma krutu strukturu celuloze, što je čini veoma efikasnim materijalom ćelijskih zidova u biološkim i mikroorganizmima. Lišće, trava i pamuk su po sastavu u najvećoj mjeri celuloza, dok drvo i slama sadrže oko 50% polisaharida. Celuloza služi kao sirovina za proizvodnju vlakana, papira, celuloznog acetata i veoma zapaljive nitroceluloze, a takođe ima određene uloge u velikom broju industrijskih procesa.

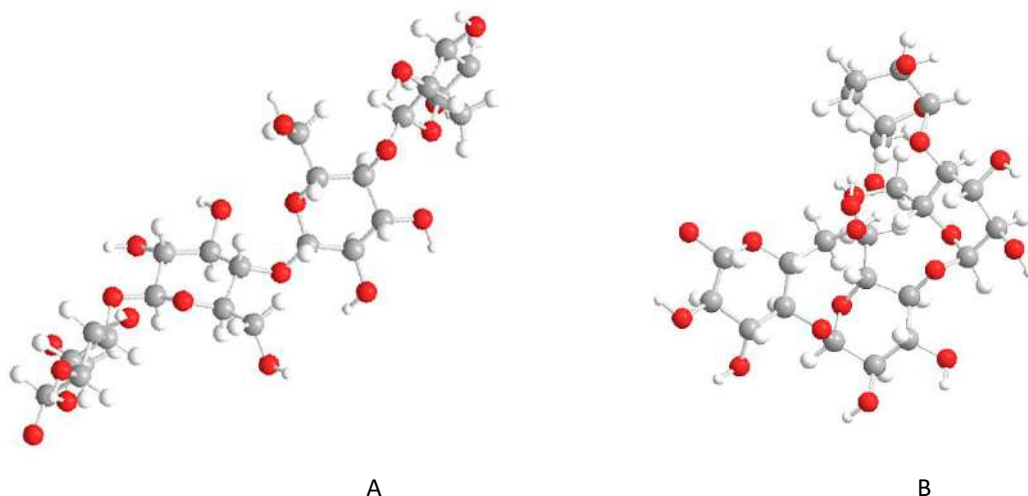
Kao i celuloza, skrob se može smatrati poliglukozom, ali su njegovi monomerni ostaci povezani α -glikozidnim vezama (Slika xx). U biljkama ima ulogu da djeluje kao rezerva hrane. Glavni izvori skroba su kukuruz, krompir, pšenica i riža.



Slika 176. Struktura skroba i glikogena

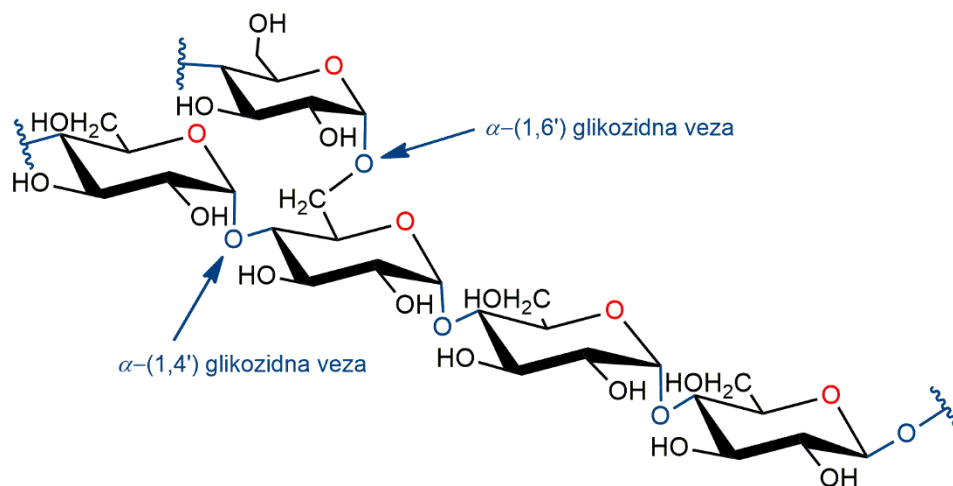
U vrućoj vodi granule skroba bubre, što omogućava sa se razdvoji na dvije glavne sastavne komponente, amilozu, koje ima oko 20%, i amilopektin (oko 80%). I amiloza i amilopektin su rastvorni u vrućoj vodi, ali je amiloza je slabije rastvorna hladnoj vodi. Amiloza je linearni polimer i sadrži nekoliko stotina ostataka glukoze po molekulu (molarna masa iznosi od $150000 - 600000 \text{ g mol}^{-1}$). Stereohemijska razlika na anomernim atomima ugljenika, za razliku od istegnutih molekula celuloze, dovodi do spiralnog oblika amiloze.

Amilopektin, druga i obilnija komponenta skroba, ima znatno složeniju razgranatu strukturu, gdje se približno na svakih 25 ostataka glukoze pojavljuje α -(1,6') glikozidna bočna grana. Glikogen je polisaharid koji ima ulogu rezervnog izvora energije kod životinja. Višak ugljenih hidrata koji se unose hranom, organizmu prevodi u glikogen.



Slika 177. Model strukture celuloze (A) i amiloze (B)

Kao amilopektin, glikogen sadrži složenu razgranatu strukturu sa α -(1,4') i α -(1,6') vezama (Slika 178). Molekuli glikogena imaju više mjesta grananja i veći su od molekula amilopektina. Mogu da sadrže i do 100 000 ostataka glukoze po molekulu.



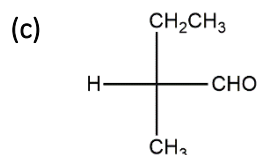
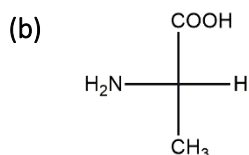
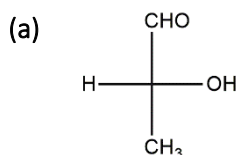
Slika 178. Struktura amilopektina i glikogena

Više podataka o strukturi, reakcijama, biosintezi i metaboličkim ulogama raznih ugljenih hidrata može se naći u udžbenicima organske hemije i hemije prirodnih proizvoda.

ZADACI ZA PROVJERU ZNANJA

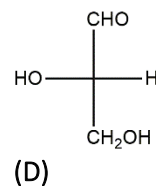
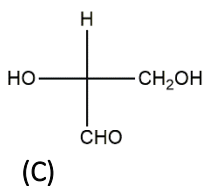
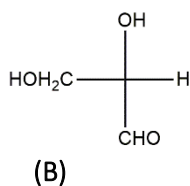
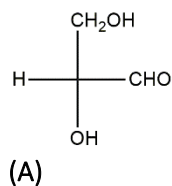
Zadatak 1.

Konvertujte svaku od sljedećih Fischerovih projekcionih formula u klinastu formulu i odredite da li se radi o *R* ili *S* stereoizomeru?



Zadatak 2.

Koje od sljedećih Fischerovih projekcionih formula gliceraldehida predstavljaju iste enantiomere?



EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment 1. Redukcija Fehlingovog reagensa U epruvetu sipati po 1 mL rastvora Fehling I i Fehling II, zagrijati na vodenom kupatilu i sipati malo uzorka. Nakon zagrijavanja izdvaja se crvenonarandžasti talog Cu_2O .

Eksperiment 2. Redukcija Tollensovog reagensa Postupak je isti kao kod dokazivanja aldehida.

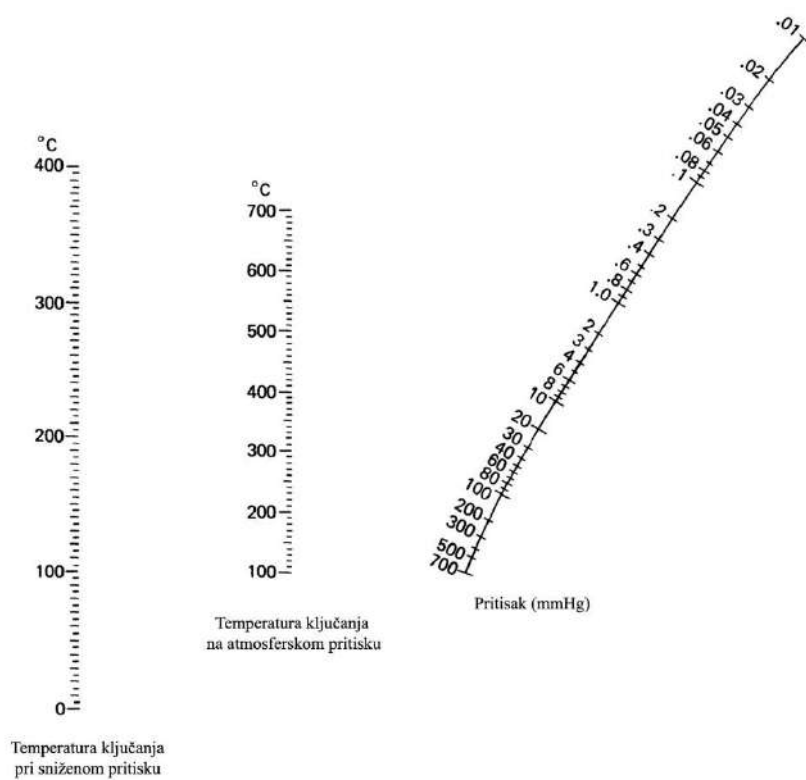
Eksperiment 3. Molishova proba U epruvetu sipati oko 20 mg uzorka, rastvoriti u 1 mL dest. vode, dodati 2 kapi 5% rastvora α -naftola u metanolu. U drugu epruvetu sipati 1 mL konc. H_2SO_4 i pažljivo, niz zid, dodati rastvor iz prve epruvete da se ne pomiješaju slojevi. Pojava ljubičaste boje na granici dva sloja dokazuje prisustvo ugljenih hidrata.

Eksperiment 4. Reakcija sa boraksom U suhu epruvetu sipati 0,5 mL 1% vodenog rastvora boraksa i 2-3 kapi rastvora fenolftaleina, a zatim dodati nekoliko kapi ili kristala monosaharida do nestanka ljubičaste boje. Zagrijavanjem se boja ponovo javlja, a hlađenjem nestaje.

Eksperiment 5. Redukcija Benedictovog reagensa Reagens se priprema rastvaranjem 43 g natrijum-citrata i 25 g natrijum-karbonata u 150 mL dest. vode. Rastvor se zagrije, a zatim ohladi na sobnu temperaturu. U ohlađen rastvor se sipa rastvor napravljen rastvaranjem 4,3 g fino spraćenog $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u 65 mL dest. vode i dopunjen destilovanom vodom do 1 L. U epruvetu se sipa 0,2 g ispitivanog uzorka, rastvori u 5 mL destilovane vode i doda se 5 mL reagensa. Pojava taloga Cu_2O dokazuje prisustvo redukujućeg šećera u uzorku.

XX. Prilozi

Prilog 1 Određivanje približne temperature ključanja tečnosti pod sniženim pritiskom



Slika 179. Određivanje približne temperature ključanja tečnosti pod sniženim pritiskom

Prilog 2 Rastvarači za ekstrakciju

Tabela 24. Uobičajeni organski rastvarači koji se koriste za ekstrakciju i njihova svojstva

Rastvarač	Dielektrična konstanta	Temperatura ključanja, °C
Heksan	1,9	69
Benzen ¹⁾	2,3	80
Dietiletar ²⁾	4,3	35
Hloroform	4,8	61
Etil-acetat	6,0	78
Metilen-hlorid	8,9	40
<i>n</i> -Butanol	17,5	118

¹⁾Zbog toksičnosti i karcinogenosti benzen treba zamijeniti tolueonom.

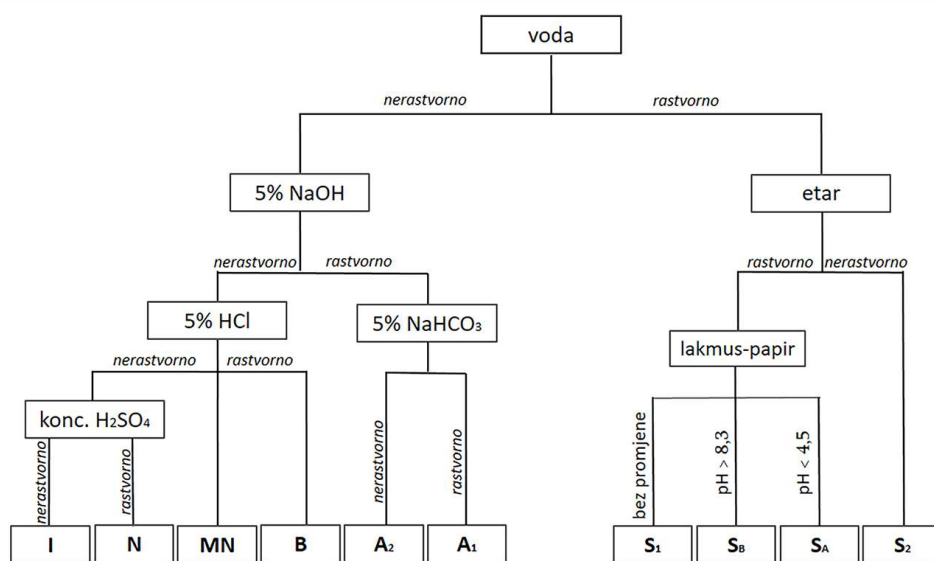
²⁾Zapaljiv i veoma isparljiv, gradi perokside.

Prilog 3 Određivanje rastvorljivosti organskih jedinjenja

Uzeti malu količinu uzorka različitih organskih jedinjenja i ispitati rastvorljivost u vodi, vodenim rastvorima kiselina i baza, kao i u organskim rastvaračima, uključujući dietiletar, hloroform, etanol i aprotične rastvarače. Probe izvoditi u epruvetama dodatkom oko 1 mL izabranog rastvarača. Nakon eksperimenta svrstati ispitivana jedinjenja u odgovarajuću klasu na osnovu podataka iz Tabele 25 i sheme ispitivanja prikazane na Slici 10.

Tabela 25. Podjela organskih jedinjenja na osnovu rastvorljivosti

Grupa	Klase organskih jedinjenja
S₂	Soli organskih kiselina (karboksilati i sulfonati); soli amina; aminokiseline; hidrofilna polifunkcionalna jedinjenja; ugljeni hidrati; polihidroksilna jedinjenja; polikarboksilne kiseline
S_A	C ₅ + monokarboksilne kiseline; aromatične sulfonske kiseline
S_B	C ₆ + monoamini
S₁	C ₅ + monofunkcionalni alkoholi, aldehidi, ketoni, estri, nitrili i amidi
A₁	Jake organske kiseline: C ₆ + karboksilne kiseline; fenoli sa elektron-odvlačućim grupama u <i>orto</i> - i/ili <i>para</i> -položaju; 1,3-diketoni
A₂	Slabe organske kiseline: C ₅ + fenoli, enoli, oksimi, imidi, sulfonamidi, tiofenoli; nitro-jedinjenja sa α -kiselim vodonikom
B	C ₈ + alifatični amini; neki etri; neki derivati anilina
MN	C ₅ + ostala neutralna jedinjenja koja sadrže sumpor ili azot
N	C ₅₋₉ alkoholi, ketoni, aldehidi, estri sa dvije i više funkcionalnih grupa, etri, epoksidi, alkeni, alkini, neka aromatična jedinjenja,
I	Zasićeni ugljovodonici, halogenalkani, haloaromatična jedinjenja, diaril-etri, ostali derivati aromatičnih jedinjenja



Slika 180. Klasifikacija organskih jedinjenja u zavisnosti od rastvorljivosti u različitim rastvaračima

LITERATURA

- R. Chang, K. A. Goldsby, *Chemistry*, The McGraw Hill, Boston, 1998.
- S. Zeljković, J. Penavin-Škundrić, *Odabrana poglavlja neorganske hemije*, Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, 2015.
- S. R. Arsenijević, *Opšta i neorganska hemija*, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- D. Štajner, S. Kevrešan, *Hemija*, Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 2014.
- Z. Levi, J. Penavin-Škundrić, *Opšta hemija*, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2014.
- K. Timberlake, W. Timberlake, *Basic chemistry, Sixth Edition*, Pearson, 2020.
- J. Penavin, M. Maksimović, B. Škundrić, N. Čegar, *Stehiometrija I*, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 1997.
- P. Vollhardt, N. Schore, *Organic Chemistry, Structure and Function*, sixth edition, Freeman and Company, New York, 2009.
- J. McMurry, *Organic Chemistry, Eighth Edition*, Brooks/Cole, Pacific Grove, 2012.
- D. M. Opsenica, *Praktikum iz organske hemije*, Data Status, 2008.
- J. W. Zubrick, *The Organic Chem Lab, Survival Manual*, Wiley, New York, 1988.
- Ž. Čeković, *Eksperimentalna organska hemija, Aparati-metode-sinteze*, Hemijski fakultet, Beograd, 1995.
- S. Milosavljević, *Strukturne instrumentalne metode*, Hemijski fakultet, Beograd, 1994.
- G. M. Roglić, *Radna sveska iz organske hemije*, Hemijski fakultet, Beograd, 2006.
- B. Rodić Grabovac, M. Balaban, R. Đudić, *Praktikum iz organske hemije*, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2014.
- M. Balaban, *Osnove eksperimentalne organske hemije*, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, 2018.
- A. Nikolin, B. Nikolin, *Praktikum organske hemije*, Svjetlost, Sarajevo, 1984.
- Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, Fifth Edition*, Longman and Wiley, New York, 1989.
- J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5th Edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2010.

PORIJEKLO SLIKA

Slika 24 https://www.freepik.com/free-vector/science-ph-scale_2588946.htm#page=1&query=ph%20scale&position=4 (Preuzeto: 20.04.2021.)

Friedrich Wöhler https://de.wikipedia.org/wiki/Friedrich_W%C3%B6hler (Preuzeto: 20.04.2021.)

3D model proteina proteaze koronavirusa SARS-CoV-2
<https://innophore.com/2019-ncov/> (Preuzeto: 20.04.2021.)

Naftna platforma <https://unsplash.com/photos/6xeDIZgoPaw> (Preuzeto: 20.04.2021.)

Panton stolica <https://www.cleanpng.com/png-panton-chair-furniture-vitra-chairs-1065498/download-png.html> (Preuzeto: 20.04.2021.)

Friedrich August Kekule <https://www.worldofchemicals.com/488/chemistry-articles/friedrich-august-kekule-von-stradonitz-principal-founder-of-chemical-structure.html> (Preuzeto: 20.04.2021.)

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна и универзитетска библиотека
Републике Српске, Бања Лука

54(075.8)(0.034.2)

БАЛАБАН, Милица, 1970-

Hemija [Електронски извор] : teorija i eksperimenti / Milica
Balaban, Saša Zeljković. - Onlajn izd. - El. knjiga. - Banja Luka :
Prirodno-matematički fakultet, 2021

Sistemske zahtjevi: Nisu navedeni. - Način pristupa (URL):
<https://hemija.pmf.unibl.org/sr/hemija-teorija-i-eksperimenti-2021/>. -
El. publikacija u PDF formatu opsega 220 str. - Nasl. sa nasl. ekrana. -
Opis izvora dana 20.7.2021. - Bibliografija: str. 209.

ISBN 978-99955-21-91-2

1. Зељковић, Саша, 1981- [аутор]

COBISS.RS-ID 133262081

