

Univerza v Ljubljani
Veterinarska fakulteta

Stehiometrija
za študente veterine

Učbenik s praktičnimi primeri za predmet Biokemija
Nova, dopolnjena izdaja

Petra Zrimšek

Ljubljana, 2016

Zrimšek P: Stehiometrija za študente veterine

Petra Zrimšek

Stehiometrija za študente veterine: učbenik s praktičnimi primeri za predmet Biokemija
Nova, dopolnjena izdaja

Izdajatelj: Univerza v Ljubljani, Veterinarska fakulteta

Strokovna recenzija:

Prof. dr. Marinka Drobnič Košorok, univ. dipl. kem., Veterinarska fakulteta, Univerza v
Ljubljani

Prof. dr. Janko Kos, univ. dipl. kem., Fakulteta za farmacijo, Univerza v Ljubljani

CIP - Kataložni zapis o publikaciji

Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana

54(075.8)

ZRIMŠEK, Petra

Stehiometrija za študente veterine [Elektronski vir] : učbenik s praktičnimi primeri za
predmet Biokemija / Petra Zrimšek. - Nova, dopolnjena izd. - El. knjiga. - Ljubljana :
Veterinarska fakulteta, 2016

Način dostopa (URL): <http://www3.vf.uni-lj.si>

ISBN 978-961-6199-80-3 (pdf)

285586944

KAZALO VSEBINE

Predgovor	7
Zahvala	8
1. Osnove stehiometrije	9
1.1. Osnovni stehiometrijski pojmi in kemijski zakoni	9
1.2. Osnovni kemijski zakoni	13
1.3. Sestava kemijskih spojin	14
1.4. Stehiometrijsko računanje	17
1.5. Naloge.....	21
2. Plini	23
2.1. Splošna plinska enačba	23
2.2. Plinski zakoni	25
2.3. Gostota plina.....	31
2.4. Plinske zmesi	31
2.5. Naloge z rešitvami	33
3. Raztopine.....	35
3.1. Razmerja v raztopinah	35
3.2. Deleži v raztopinah	36
3.3. Koncentracija raztopin.....	36
3.4. Povezava med različnimi koncentracijami	37
3.5. Preračunavanje koncentracij	38
3.6. Naloge.....	41
4. Kisline, baze in pufri	46
4.1. Definicija kisline in baze	46
4.2. Močne kisline in močne baze	47
4.3. Lastna ionizacija vode	48
4.4. pH	49
4.5. Šibke kisline in šibke baze.....	51
4.6. Soli.....	54
4.7. Titracije kislina - baza	57
4.8. Pufri	61
4.9. Naloge.....	66
5. Določanje koncentracije analita z metodo umeritvene krivulje	67
5.1. Spektrofotometrično določanje analita	67
6. Primerjava metod z numeričnimi meritvami.....	70
6.1. Napačno uporabljene metode	70
6.2. Bland – Altmanov način ugotavljanja ujemanja med metodami.....	72
6.3. Predstavitev kliničnega problema.....	73
6.4. Primerjava metod za merjenje krvnega tlaka pri psih	74
7. Diagnostično vrednotenje testov	77
7.1. Kompletna 2x2 tabela in izračun diagnostičnih parametrov	77
7.2. Analiza ROC.....	79
7.3. Predstavitev kliničnega problema.....	80
7.4. Diagnostično vrednotenje razmerja M/B kot pokazatelja podaljšanega poporodnega premora pri kravah molznicah.....	80
8. Primer razvoja testa za uporabo v veterinarski medicini	84
8.1. Redukcijski test z resazurinom za ugotavljanje kakovosti semena	84
8.2. Razvoj testa za merjaščevo seme.....	84

8.3. Diagnostično vrednotenje redukcijskega testa z resazurinom glede na "sperm indeks".....	86
8.4. Stabilnost butanolnih ekstraktov	88
9. Rešitve nalog	90
9.1. Osnove stehiometrije	90
9.2. Plini.....	91
9.3. Raztopine	92
9.4. Kisline, baze in pufri	94
10. Literatura	95

KAZALO SLIK IN TABEL

Slika št. 1.1: 1 mol posameznih snovi.....	11
Slika št. 1.2: Shematski prikaz kemijske reakcije	13
Slika št. 1.3: Shematski prikaz preračunavanja na relaciji.....	15
kemijska formula – množina snovi – masa	15
Slika št. 1.4: Shematski prikaz strategije izračuna masnih deležov v spojini oziroma empirične formule spojine.....	15
Slika št. 1.5: Shema stehiometričnega preračunavanja	17
Slika št. 1.6: Prebitek reagenta v reakcijski zmesi	18
Slika št. 1.7: Izkoristek reakcije	20
Slika št. 2.1.: Pri konstantni temperaturi sta tlak in prostornina plina obratno sorazmerna.....	26
Slika št. 2.2.: Pri konstantni prostornini sta tlak in temperatura plina sorazmerna	27
Slika št. 2.3.: Pri konstantnem tlaku sta prostornina in temperatura plina sorazmerni	28
Slika št. 2.4.: Pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku je volumen plina odvisen samo od števila delcev	29
Slika št. 2.5.: Shema stehiometričnega preračunavanja - plini.....	32
Slika št. 4.1.: Lastna ionizacija vode	48
Slika št. 4.2.: Kisle, nevtralne in bazične raztopine	50
Slika št. 4.3.: pH narašča – koncentracija H_3O^+ se zmanjšuje, koncentracija OH^- se povečuje	50
Slika št. 4.4.: Titracija kisline z bazo	57
Slika št. 4.5.: Barvni in pH prehodi različnih indikatorjev	58
Slika št. 4.6.: Titracija močne kisline z močno bazo.....	59
Slika št. 4.7.: Primerjava titracijskih krivulj močna kislina – močna baza in šibka kislina – močna baza.....	60
Slika št. 5.1.: Umeritvena krivulja za biuretsko reakcijo	69
Slika št. 6.1.: Razsevni graf s premico ujemanja za meritve z metodama, ki sta v visoki korelaciji, a se ne ujemata	71
Slika št. 6.2.: Razsevni graf s premico ujemanja za meritve z metodama, ki sta v visoki korelaciji in se med seboj ujemata	72
Slika št. 6.3.: Bland – Altmanov graf.....	73
Tabela 6.4.: Tabela ujemanja HDO metode in invazivne metode za merjenje arterijskega krvnega tlaka	74
Slika št. 6.5.: Bland – Altmanov graf ujemanja merjenja SAP s HDO in invazivno metodo..	75
Slika št. 6.6.: Bland – Altmanov graf ujemanja merjenja DAP s HDO in invazivno metodo.	76
Slika št. 6.7.: Bland – Altmanov graf ujemanja merjenja MAP s HDO in invazivno metodo	76
Tabela 7.1.: Kompletna tabela 2x2 za izračun diagnostičnih parametrov testa	78
Slika št. 7.2.: Krivulja ROC za kriterij poporodnega premora 120 dni.....	82
Slika št. 7.3.: Graf specifičnosti, občutljivosti in Youden indeksa kot funkcije vseh potencialnih mejnih vrednosti M/B.....	83
Slika št. 8.1.: Absorpcijski spekter resazurina in resorufina	85
Slika št. 8.2.: Krivulja ROC za redukcijski test z resazurinom glede na sperm indeks	87
Slika št. 8.3.: Graf specifičnosti, občutljivosti in Youden indeksa kot funkcije vseh potencialnih mejnih vrednosti A pri 610 nm.....	88
Slika št. 8.4.: Bland – Altmanov graf ujemanja meritev A_{610} v butanolnih ekstraktih 0. in 7. dan	89

KAZALO PRIMEROV

Primer št. 1.1: Relativna molekulska masa vode	10
Primer št. 1.2: Molska masa spojine	11
Primer št. 1.3: Molska masa kristalohidrata	12
Primer št. 1.4: Množina snovi	12
Primer št. 1.5: Mnogokratno masno razmerje vodika in kisika.....	14
Primer št. 1.6: Procentni sestav spojine.....	16
Primer št. 1.7: Empirična formula spojine	16
Primer št. 1.8: Nevtralizacija.....	17
Primer št. 1.9: Prebitek reaktanta v reakcijski zmesi	18
Primer št. 1.10.: Izkoristek reakcije.....	20
Primer št. 2.1.: Prostornina balona s helijem.....	24
Primer št. 2.2.: Plini pri konstantni temperaturi	25
Primer št. 2.3.: Plini pri konstantni prostornini	26
Primer št. 2.4.: Plini pri konstantnem tlaku.....	27
Primer št. 2.5.: Plini pri konstantnem tlaku, prostornini in temperaturi.....	28
Primer št. 2.6.: Plini pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku.....	28
Primer št. 2.7.: Molski volumen plina pri normalnih pogojih.....	29
Primer št. 2.8.: Segrevanje balona.....	30
Primer št. 3.1.: Redčenje raztopine z znanim masnim deležem.....	39
Primer št. 3.2.: Redčenje raztopine z znano množinsko koncentracijo.....	39
Primer št. 3.3.: Mešanje dveh raztopin z znanim masnim deležem	40
Primer št. 3.4.: Mešanje dveh raztopin z znano množinsko koncentracijo	40
Primer št. 3.5.: Priprava raztopine z raztapljanjem kristalohidrata	41
Primer št. 4.1.: Koncentracija oksonijev ionov v raztopini močne kisline.....	48
Primer št. 4.2.: pH močne kisline	50
Primer št. 4.3.: pH močne baze	51
Primer št. 4.4.: Stopnja disociacije šibke kisline.....	52
Primer št. 4.5.: Izračun pH soli.....	56
Primer št. 4.6.: Titracija.....	60
Primer št. 4.7.: pH pufra	62
Primer št. 4.8.: pH pufra po dodatku močne kisline – primer A	63
Primer št. 4.9.: pH pufra po dodatku močne kisline – primer B	64
Primer št. 4.10.: pH pufra po dodatku močne kisline – primer C	64
Primer št. 4.11.: pH raztopine po dodatku HCl raztopini soli šibke kisline.....	65
Primer št. 5.1.: Kvantitativno določanje proteinov v serumu.....	68

Predgovor

Učbenik "Stehiometrija za študente veterine" je namenjen bodočim veterinarjem, ki se boste tako v prvem letniku pri predmetu Biokemija, kot pri številnih predmetih v naslednjih letnikih srečali s kemijskim računanjem.

Pri delu v laboratoriju se srečujemo s pripravo raztopin in izvedbo analiz. Bodoči veterinarji se boste srečali s pripravo raztopin pri analizah zdravil, kontroli živil živalskega izvora, pripravi razredčevalcev za konzerviranje semena, pripravi injekcijskih raztopin in še bi lahko naštevali. Učbenik obravnava osnovne stehiometrijske pojme in kemijsko računanje vezano na pline, raztopine, kisline, baze in pufre. Prikazane so slike za lažje razumevanje in primeri, ki po stopnjah prikazujejo strategijo izračunov. Na koncu skript vsakega poglavja so navedene naloge z rešitvami za utrditev znanja.

Nova dopolnjena izdaja, je didaktično izboljšana glede na prvo izdajo učbenika, ki je izšel leta 2012. Vse rešitve računskih nalog so v novi, dopoljeni izdaji v posebnem poglavju na koncu učbenika. Učbenik je razširjen s poglavji o določanju analita z metodo umeritvene krivulje, primerjavi metod in diagnostičnim vrednotenjem testov. Poglavje o umeritvenih krivuljah je dodano, ker se študenti prvega letnika pri vajah iz Biokemije in tudi v naslednjih letih pri drugih predmetih srečujejo z njihovo uporabo. V poglavju o primerjavi metod in diagnostičnem vrednotenju testov so opisani primeri, ki zajemajo uporabo v veterinarski medicini. Na koncu učbenika je dodano poglavje o razvoju testa v veterinarski medicini, ki zajema spektrofotometrično določanje analita, diagnostično vrednotenje testa in skladnost meritev, kjer smo uporabili že pred tem predstavljeno primerjavo metod.

Naj bo učbenik v pomoč k lažjemu razumevanju kemijskega računanja in količinskih razmerij, uporabi umeritvenih krivulj in razumevanju primerjave metod ter diagnostičnem vrednotenju testov, s katerimi se boste srečevali pri študiju.

Petra Zrimšek

Ljubljana, 2016

Zahvala

Iskreno se zahvaljujem prof. dr. Marinki Drobnič Košorok za prve naloge iz stehiometrije in prijetno ter uspešno sodelovanje v številnih letih pri pouku predmeta Fiziološka kemija in kasneje Biokemija na Veterinarski fakulteti.

Lepa hvala recenzentoma prof. dr. Marinki Drobnič Košorok in prof. dr. Janku Kosu za nasvete in predloge pri nastanku tega dela ter recenzijo.

Petra Zrimšek

Ljubljana, 2016

1. Osnove stehiometrije

1.1. Osnovni stehiometrijski pojmi in kemijski zakoni

Stehiometrija (grško "stoiheion" – snov, "metron" – merilo) obravnava količinske odnose pri kemijskih reakcijah.

Atomsko število je število protonov oziroma elektronov elementa in ustreza vrstnemu številu elementa v periodnem sistemu.

Masno število je vsota protonov in nevtronov elementa.

Atomska enota mase (μ) omogoča primerjavo mas posameznih elementov. Definirana je kot 1/12 mase ogljikovega izotopa C^{12} in znaša $1,660566 \times 10^{-27}$ kg.

Atomska masa je masa 1 atoma elementa.

Gostota (ρ) nam pove maso izbrane prostornine snovi. Definirana je kot razmerje med maso (m) in prostornino (V).

$$\rho = m / V$$

Osnova enota gostote je kg/m^3 .

Relativna atomska masa (A_r) je številčna količina, ki pove, kolikokrat je masa določenega atoma večja od enote atomske mase (1/12 mase ogljikovega izotopa C^{12}).

$$A_r (\text{atoma}) = m (\text{atoma}) / \mu$$

Relativna molekulska masa (M_r) je številčna količina, ki pove, kolikokrat je masa določene molekule večja od enote atomske mase (1/12 mase ogljikovega izotopa C^{12}).

Izotopi so atomi istega elementa, ki se razlikujejo v številu nevtronov, število protonov je enako. V naravi večina elementov vsebuje izotope. Relativna molekulska masa elementa je povprečje relativnih molekulskih mas izotopov elementa, pri čemer so upoštevani deleži, s katerimi so izotopi prisotni v naravi.

Izračun relativne molekulske mase spojine

Relativna molekulska masa spojine je vsota relativnih atomskih mas elementov, ki spojino sestavljajo:

- $Mr(A_xB_y) = X \cdot Ar(A) + Y \cdot Ar(B)$
 - Mr: relativna molekulska masa molekule A_xB_y
 - X: število atomov A v molekuli
 - Y: število atomov B v molekuli

Primer št. 1.1: Relativna molekulska masa vode

Strategija izračuna:

Relativno molekulska masa vode izračunamo kot vsoto relativnih atomskih mas elementov, ki so zastopani v molekuli. V molekuli vode sta dva atoma vodika (H) in en atom kisika (O), zato je relativna molekulska masa vode vsota dvakratnika relativne atomske mase vodika ($Ar(H)$) in relativne atomske mase kisika ($Ar(O)$):

$$Mr(H_2O) = 2 \cdot Ar(H) + 1 \cdot Ar(O) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18$$

- $Ar(H) = 1$; relativna atomska masa vodika (H)
- $Ar(O) = 16$; relativna atomska masa kisika (O)
- 2: število atomov H v molekuli H_2O
- 1: število atomov O v molekuli H_2O
- $Mr(H_2O) = 18$; relativna molekulska masa vode (H_2O)

Množina snovi (n) je osnovna fizikalna količina v kemiji, ki omogoča najenostavnejši način spremljanja poteka kemijskih reakcij. Povezana je s številom in maso delcev.

Enota za množino snovi je mol. **Mol** je tista množina snovi, ki vsebuje toliko delcev (atomov, molekul, ionov), kolikor je atomov v 12 g ogljikovega izotopa C^{12} . Izračunali so, da je v 12 g ogljikovega izotopa C^{12} število ogljikovih atomov $6,0221367 \times 10^{23}$. Omenjeno število so poimenovali po italijanskem kemiku Amedeu Avogadru, **Avogadrovo število** oziroma Avogadrovo konstanto (N_A) z enoto delec/mol.

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Poenostavljeno lahko rečemo, da vsak mol katerekoli snovi (neodvisno od pogojev) vsebuje enako število delcev, to je $6,02 \times 10^{23}$. Enake množine snovi torej vedno predstavljajo enako število delcev.

Na Sliki 1.1 je prikazana količina posameznih snovi, ki predstavlja 1 mol snovi.



Slika št. 1.1: 1 mol posameznih snovi

Število delcev (N) je sorazmerno množini snovi (n).

$$N(X) = N_A \cdot n(X)$$

Molska masa snovi (M; enota g/mol) je masa enega mola snovi. M je izpeljana fizikalna količina, ker je kvocient dveh osnovnih fizikalnih količin, mase (m) in množine (n).

$$n = \frac{m}{M} \text{ [mol]}$$

$$M = \frac{m}{n} \text{ [g/mol]}$$

Molsko maso elementa izračunamo iz relativne atomske mase elementa (A_r), molsko maso spojine pa iz relativne molekulske mase spojine (M_r).

Molska masa elementa je njegova relativna atomska masa, izražena v g/mol.

Molska masa spojine je njena relativna molekulska masa, izražena v g/mol.

Primer št. 1.2: Molska masa spojine

Sečnina (CON_2H_4) je bela vodotopna snov, ki jo z urinom izločajo predvsem sesalci. Med drugim se uporablja tudi kot umetno gnojilo, ker vsebuje precej dušika. Izračunaj molsko maso sečnine.

Strategija izračuna:

1. Najprej izračunamo molekulsko maso sečnine (M_r). Pogledamo v periodni sistem, kjer najdemo A_r posameznih elementov, ki so zastopani v spojini sečnine:

$$\begin{aligned}M_r(\text{CON}_2\text{H}_4) &= 1 \cdot A_r(\text{C}) + 1 \cdot A_r(\text{O}) + 2 \cdot A_r(\text{N}) + 4 \cdot A_r(\text{H}) = \\ &= 1 \cdot 12 + 1 \cdot 16 + 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 = 60\end{aligned}$$

2. Molsko maso dobimo tako, da molekulsko maso izrazimo v g/mol:

$$M(\text{CON}_2\text{H}_4) = 60 \text{ g/mol}$$

Primer št. 1.3: Molska masa kristalohidrata

Kristalohidrati so spojine, ki imajo v svoji kristalni strukturi vezano vodo.

Izračunaj molsko maso kristalohidrata bakrovega sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ki ga imenujemo tudi modra galica.

Strategija izračuna:

V kristalohidratu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je na eno molekulo CuSO_4 vezanih 5 molekul vode (H_2O). Relativna molekulska masa kristalohidrata je torej vsota relativne molekulske mase CuSO_4 in petkratnika relativne molekulske mase H_2O . Velja tudi, da je molska masa kristalohidrata vsota molske mase CuSO_4 in petkratnika molske mase H_2O .

1. Izračunamo relativno molekulsko maso CuSO_4 :

$$M_r(\text{CuSO}_4) = A_r(\text{Cu}) + A_r(\text{S}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 1 \cdot 63,55 + 1 \cdot 32,07 + 4 \cdot 16,00 = 159,62$$

2. Izračunamo relativno molekulsko maso H_2O :

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + 1 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,01 + 1 \cdot 16,00 = 18,01$$

3. Izračunamo relativno molekulsko maso $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{CuSO}_4) + 5 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}) = 159,62 + 5 \cdot 18,01 = 249,67$$

4. Molsko maso $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dobimo, če relativno molekulsko maso $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ izrazimo v g/mol:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,67 \text{ g/mol}$$

Primer št. 1.4: Množina snovi

Aspirin vsebuje acetilsalicilno kislino, katere formula je $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$. Izračunaj množino acetilsalicilne kisline v tableti aspirina, ki vsebuje 500 mg te kisline!

Strategija izračuna:

Enota za množino snovi je mol. Torej moramo izračunati število molov, ki predstavljajo množino snovi.

1. Najprej izračunamo molekulsko maso acetilsalicilne kisline:

$$Mr(C_9H_8O_4) = 9 \cdot Ar(C) + 8 \cdot Ar(H) + 4 \cdot Ar(O) = 9 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 4 \cdot 16 = 180,16$$

2. Molska masa acetilsalicilne kisline je njena molekulska masa, izražena v g/mol:

$$M(C_9H_8O_4) = 180,16 \text{ g/mol}$$

3. Maso acetilsalicilne kisline pretvorimo v enoto g:

$$m(C_9H_8O_4) = 500 \text{ mg} = 500 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 0,5 \text{ g}$$

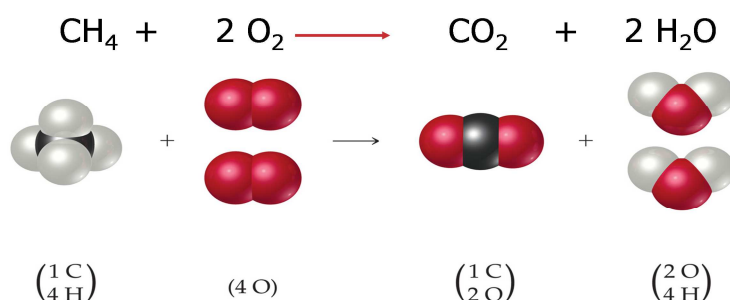
4. Iz podatkov o molski masi (M) in masi (m) izračunamo množino (število molov) acetilsalicilne kisline:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,5 \text{ g}}{180,16 \text{ g}} = 0,00278 \text{ mol}$$

1.2. Osnovni kemijski zakoni

Zakon o ohranitvi mase pri kemijski reakciji (1780, A. Lavoisier, M.V. Lomonosov)

Masa snovi, ki v reakcijo vstopajo (reaktanti), je enaka masi snovi, ki pri reakciji nastanejo (produkti). Celotna masa snovi se pri reakciji ne spremeni; vsota mas reaktantov je enaka vsoti mas produktov.



Slika št. 1.2: Shematski prikaz kemijske reakcije

Na Sliki št. 1.2 je prikazana kemijska reakcija med metanom (CH_4) in kisikom (O_2), pri čemer nastaneta ogljikov dioksid (CO_2) in voda (H_2O). Zakon o ohranitvi mase lahko preverimo tudi na podlagi enakega števila atomov vseh elementov na levi in desni strani enačbe.

Zakon o stalni sestavi (zakon o stalnih masnih razmerjih) (1801, J. Proust)

Elementi se spajajo v spojino v stalnem masnem razmerju. Masno razmerje, v katerem se elementi spajajo, je vselej enako, stalno in neodvisno od načina, kako reakcijo izvedemo.

Zakon o mnogokratnem masnem razmerju (1803, Dalton)

Če tvorita dva elementa več spojin, potem so mase enega elementa, ki se spajajo z enakimi masami drugega elementa, v razmerju naravnih števil. Mnogokratno masno razmerje je razmerje naravnih števil; je torej razmerje mas enega elementa, ki se spajajo z enako maso drugega elementa v različnih spojinah, ki jih ta dva elementa tvorita.

Primer št. 1.5: Mnogokratno masno razmerje vodika in kisika

Vodik in kisik tvorita molekulo vode (H_2O) in molekulo vodikovega peroksida (H_2O_2).

H_2O :	1 molekula:	2 atoma H	1 atom O
	1 mol	2 g H	16 g O
		$m(O; H_2O) = 8 \cdot m(H)$	

H_2O_2 :	1 molekula	2 atoma H	2 atoma O
	1 mol	2 g H	32 g O
		$m(O; H_2O_2) = 16 \cdot m(H)$	

Mnogokratno masno razmerje kisika v molekuli vode in vodikovega peroksida:

$$m(O; H_2O) : m(O; H_2O_2) = 8 : 16 = 1 : 2$$

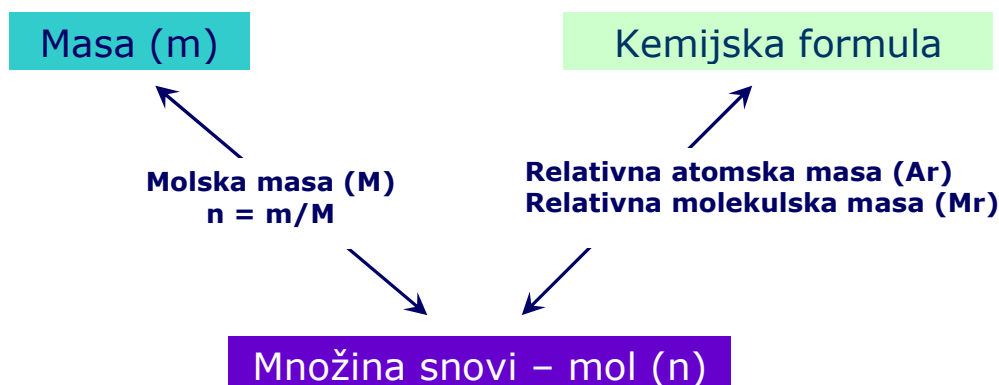
Iz zgornje izpeljave razberemo, da je mnogokratno masno razmerje kisika v vodi in vodikovem peroksidu v razmerju naravnih števil (pozitivnih celih števil).

1.3. Sestava kemijskih spojin

Število delcev je sorazmerno množini snovi (povezava z Avogadrovim številom), zato razmerje števila atomov posameznih elementov v spojini določa razmerje množin teh elementov v spojini. **Formula spojine** torej določa množinsko sestavo.

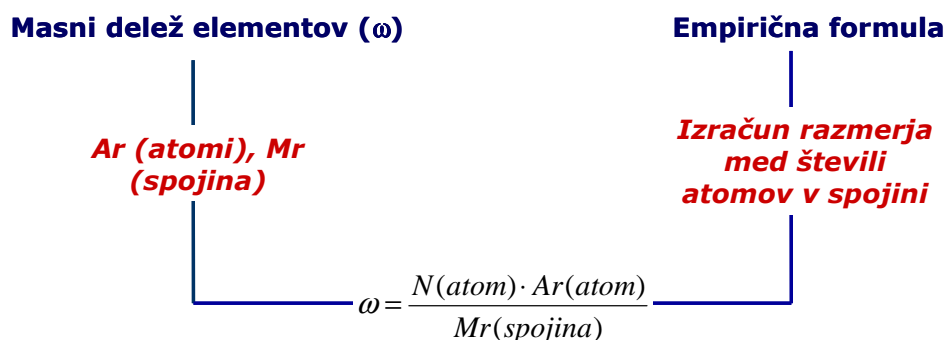
S pojmom **procentni sestav snovi** označujemo masne deleže (ω) posameznih elementov v spojini, ki jih lahko izrazimo v odstotkih. Izračunamo ga iz kemijske formule s pomočjo pretvorbe množin (molov snovi) posameznih elementov v maso (grame snovi). Pri izračunih

upoštevamo relativne atomske mase elementov (A_r) in relativne molekulske mase spojine (M_r) (Slika št. 1.3).



Slika št. 1.3: Shematski prikaz preračunavanja na relaciji kemijska formula – množina snovi – masa

Iz znane sestave kemijske spojine, izražene v masnih deležih, lahko določimo **enostavno (empirično) formulo spojine**. Če hočemo določiti **pravo (molekulsko) formulo spojine**, moramo poznati molsko maso spojine oziroma podatke, iz katerih lahko le-to izračunamo. Shema strategije preračunavanja je prikazana na Sliki št. 1.4.



Slika št. 1.4: Shematski prikaz strategije izračuna masnih deležov v spojini oziroma empirične formule spojine

Primer št. 1.6: Procentni sestav spojine

Izračunaj procentni sestav spojine amonijevega nitrata (NH_4NO_2)

Strategija izračuna:

1. Izračunamo molekulsko maso spojine NH_4NO_2 :

$$Mr(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 2 \cdot Ar(\text{N}) + 4 \cdot Ar(\text{H}) + 2 \cdot Ar(\text{O}) = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 64$$

2. Izračunamo masne deleže posameznih elementov v spojini

Masni delež elementa izračunamo tako, da produkt števila atomov elementa v spojini in Ar elementa delimo z Mr spojine.

$$\omega(\text{N}) = \frac{N(\text{N}) \cdot Ar(\text{N})}{Mr(\text{NH}_4\text{NO}_2)} = \frac{2 \cdot 14}{64} = 0,4375 = 43,75\%$$

$$\omega(\text{H}) = \frac{N(\text{H}) \cdot Ar(\text{H})}{Mr(\text{NH}_4\text{NO}_2)} = \frac{4 \cdot 1}{64} = 0,0625 = 6,25\%$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{N(\text{O}) \cdot Ar(\text{O})}{Mr(\text{NH}_4\text{NO}_2)} = \frac{2 \cdot 16}{64} = 0,5000 = 50,00\%$$

Amonijev nitrat sestavlja 43,75% dušika, 6,25% vodika in 50,00% kisika.

Primer št. 1.7: Empirična formula spojine

Določi empirično formulo para-amino benzojske kisline (PABA), ki je sestavljena iz 61,32 % ogljika (C), 5,14 % vodika (H), 10,21 % dušika (N) in 23,33 % kisika (O).

Strategija izračuna

1. Določitev empirične formule spojine je obratna pot od določitve procentnega sestava spojine, ki je prikazan v Primeru št. 1.6.

2. Iz enačbe za masni delež elementa v spojini izrazimo število atomov elementa v spojini:

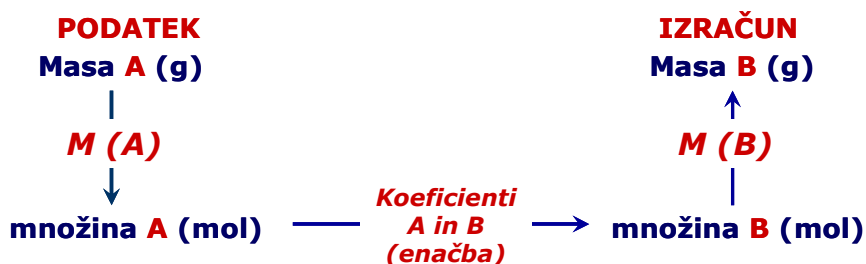
$$\omega = \frac{N(\text{atom}) \cdot Ar(\text{atom})}{Mr(\text{spojina})} \quad \Leftrightarrow \quad N(\text{atom}) = \frac{\omega(\text{atom}) Mr(\text{spojina})}{Ar(\text{atom})}$$

3. Napišemo in izračunamo razmerje med števili atomov v spojini:

$$\begin{aligned} N(\text{C}) : N(\text{H}) : N(\text{N}) : N(\text{O}) &= \frac{\omega(\text{C}) \cdot Mr}{Ar(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H}) \cdot Mr}{Ar(\text{H})} : \frac{\omega(\text{N}) \cdot Mr}{Ar(\text{N})} : \frac{\omega(\text{O}) \cdot Mr}{Ar(\text{O})} = \\ &= \frac{\omega(\text{C})}{Ar(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{Ar(\text{H})} : \frac{\omega(\text{N})}{Ar(\text{N})} : \frac{\omega(\text{O})}{Ar(\text{O})} = \frac{0,6132}{12} : \frac{0,0514}{1} : \frac{0,1021}{14} : \frac{0,2333}{16} = \\ &= 0,0511 : 0,0514 : 0,00729 : 0,01458 = 7 : 7 : 1 : 2 \end{aligned}$$

4. Empirična formula spojine je $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$

1.4. Stehiometrijsko računanje



Enačba:	2 H ₂	+	O ₂	→	2 H ₂ O
Molekule:	2 molekuli H ₂	+	1 molekula	→	2 molekuli H ₂ O
Množina (mol):	2 mol H ₂	+	1 mol O ₂	→	2 mol H ₂ O
Masa (g):	4,0 g H ₂	+	32,0 g O ₂	→	36,0 g H ₂ O

Slika št. 1.5: Shema stehiometričnega preračunavanja

Primer št. 1.8: Nevtralizacija

Pri nevtralizaciji kisline in baze nastaneta sol in voda. Izračunaj maso natrijevega hidroksida (NaOH), ki je potrebna za nevtralizacijo 50 g žveplove (VI) kisline.



Strategija izračuna:

1. Glede na urejeno kemijsko enačbo napišemo stehiometrijsko razmerje:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 : 2 : 2 : 1$$

2. Iz enačbe razberemo, da za nevtralizacijo enega mola H₂SO₄ potrebujemo dva mola NaOH.

Ker je $\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{NaOH})} = \frac{1}{2}$ je torej $n(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$

3. Izračunamo množino (število molov) H₂SO₄:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ g}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{50 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0,51 \text{ mol}$$

4. Izračunamo množino (število molov NaOH), ki jo potrebujemo:

$$n(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,51 \text{ mol} = 1,02 \text{ mol}$$

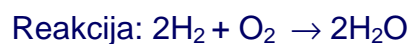
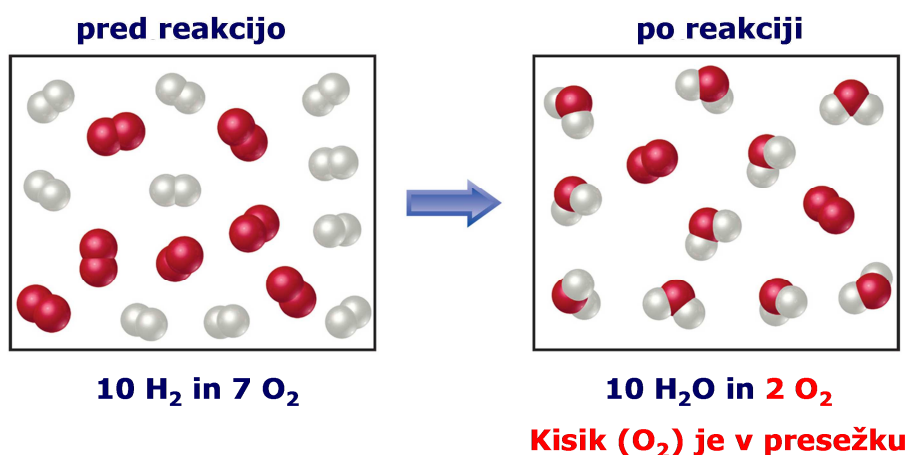
5. Izračunamo maso NaOH:

$$m(\text{NaOH}) = n \cdot M = 1,02 \text{ mol} \cdot 39,9 \text{ g/mol} = 40,7 \text{ g}$$

Za nevtralizacijo 50 g H_2SO_4 potrebujemo 40,7g NaOH.

Prebitek (presežek) reaktanta

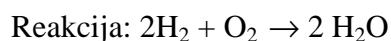
V reakcijski zmesi reaktanti niso nujno v stehiometrijskem razmerju; lahko je en reaktant (ali več reaktantov) v prebitku (presežku) in zato ne zreagira popolnoma. Množine zreagiranih reaktantov in nastalih produktov so vedno določene s stehiometrijskim razmerjem glede na reaktant, ki popolnoma zreagira (ni v prebitku) (Slika št. 1.6).



Slika št. 1.6: Prebitek reagenta v reakcijski zmesi

Primer št. 1.9: Prebitek reaktanta v reakcijski zmesi

Izračunaj maso vode, ki nastane, če je v reakcijskih zmesi pred reakcijo 20 g vodika (H_2) in 112 g kisika (O_2).



Strategija izračuna:

1. Vedno, ko imamo podatek o količini snovi za več reaktantov, najprej preverimo, če je kateri od reaktantov v prebitku.
2. Izračunamo množine reaktantov, to je število molov kisika in vodika.

$$n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} = \frac{112g}{16g} = 7mol$$

$$n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = \frac{20g}{2g} = 10mol$$

5. Napišemo molsko razmerje, v katerih reagirata kisik in vodik

$$n(H_2) : n(O_2) = 2:1 = 10 : 5$$

$$n(H_2) = 2 \cdot n(O_2)$$

4. Iz stehiometrijskega razmerja sklepamo, da če zreagira ves H_2 , to je 10 molov, potrebujemo 5 molov O_2 (2 mola kisika sta v prebitku). Če pa bi želeli, da zreagira 7 molov kisika, bi potrebovali 14 molov vodika (vodika v tem primeru "zmanjka").

5. Reakcija torej poteče tako, da zreagira ves vodik (10 molov) s 5 moli kisika, 2 mola kisika pa ostaneta v prebitku.

6. Število molov nastale vode je enako številu molov zreagirane vodika

$$n(H_2) = n(H_2O) = 10mol$$

7. Izračunamo maso nastale vode

$$m(H_2O) = n(H_2O) \cdot M(H_2O) = 10mol \cdot 18g/mol = 180g$$




Masa nastale vode je 180 g.

Izkoristek reakcije

Dejanska masa, ki nastane pri reakciji in jo lahko merimo, ni vedno enaka stehiometričnemu izračunu. Teoretična masa je masa snovi, ki nastane v skladu s stehiometričnim izračunom.

Dejanska masa je masa snovi, ki nastane pri poteku reakcije. Povezavo med teoretično maso in dejansko maso snovi imenujemo izkoristek reakcije (η).

$$\text{izkoristek (\%)} : \eta = \frac{\text{dejanska masa}}{\text{teoret. masa}} \cdot 100$$

enačba	$2 \text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
molekule	2 molekuli H_2	+	1 molekula O_2	\longrightarrow	2 molekuli H_2O
					
množina (mol)	2 mol H_2	+	1 mol O_2	\longrightarrow	2 mol H_2O
masa (g)	4.0 g H_2	+	32.0 g O_2	\longrightarrow	36.0 g H_2O

**32 g H_2O
dejanska masa**

Slika št. 1.7: Izkoristek reakcije

Primer št. 1.10.: Izkoristek reakcije

Izračunaj izkoristek reakcije, če pri popolni reakciji 4 g vodika (H_2) nastane 32 g vode (H_2O).

Reakcija: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Strategija izračuna:

1. Napišemo molsko razmerje, v katerih reagirajo kisik in vodik ter nastane voda:

$$n(\text{H}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:2$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2)$$

2. Izračunamo število molov vodika, ki zreagira; to je enako številu molov vode, ki nastanejo:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{4 \text{ g mol}}{2 \text{ g}} = 2 \text{ mol}$$

3. Izračunamo maso vode, ki bi nastala, če bi reakcija potekla stehiometrijsko – izračunamo teoretično maso nastale vode:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 36 \text{ g}$$

4. Dejanska masa vode, ki nastane je, 32 g (glej podatke). Izračunamo izkoristek reakcije – kvocient med dejansko in teoretično maso:

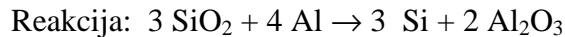
$$\text{izkoristek} : \eta = \frac{\text{dejanska masa}}{\text{teoret masa}} = \frac{32 \text{ g}}{36 \text{ g}} = 0,8889 = 88,89\%$$

Izkoristek reakcije je 88,89%.

1.5. Naloge

- 1.1. Izračunaj množino kalijevega sulfata v 250g K_2SO_4 !
- 1.2. Izračunaj maso niklja v 1kg $NiSO_4 \cdot 7H_2O$!
- 1.3. Koliko atomov silicija in koliko atomov kisika je v kristalu SiO_2 , ki ima maso 5 g!
- 1.4. Izračunaj množino kisika, ki jo predstavlja 12,7 g kisika (O_2)!
- 1.5. Izračunaj maso vzorca, ki vsebuje $5 \cdot 10^{18}$ molekul As_2O_3 !
- 1.6. Gostota živega srebra (Hg) je $13,6 \text{ kg/dm}^3$. V čašo nalijemo 14,0 mL živega srebra. Izračunaj maso, množino in število atomov živega srebra v tej prostornini!
- 1.7. Kako dolga bi bila veriga iz atomov zlata (Au), če bi v ravni vrsti med seboj povezali vse atome 1g zlata? Polmer atoma zlata je $1,44 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).
- 1.8. Koliko molekul je v 1 mm^3 vode (H_2O), če je gostota 1.000 g/ml ?
- 1.9. Izračunaj procentni sestav saharoze $C_{12}H_{22}O_{11}$!
- 1.10. Izračunaj procentni sestav $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$! Kolikšen je % vode v tej spojini?
- 1.11. Izračunaj masni delež elementov v žveplovi (VI) kislini (H_2SO_4)!
- 1.12. Določi formule spojin, če so masni deleži elementov naslednji:
 - a. $\omega(Zn)=52,14 \%$, $\omega(C)=9,58 \%$, $\omega(O)=38,28 \%$
 - b. $\omega(K)=26,58 \%$, $\omega(Cr)=35,34 \%$, $\omega(O)=38,06 \%$
 - c. $\omega(K)=31,90 \%$, $\omega(Cl)=28,90 \%$, $\omega(O)=39,20 \%$
- 1.13. Določi formulo spojine, če 9,94 g spojine vsebuje 2,6 g dušika, 0,74 g vodika, ostalo pa je klor!
- 1.14. Določi formulo srebrovega oksida, če 3,01 g tega oksida vsebuje 2,80 g srebra!
- 1.15. Izračunaj maso H_2O in maso CO_2 , ki jo dobimo pri popolni oksidaciji 10 g glukoze!
Reakcija: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$
- 1.16. Izračunaj maso manganovega dioksida, ki se izloči, če v raztopino, ki vsebuje 1 g $KMnO_4$ dodamo KJ! Koliko g KJ potrebujemo za popolno reakcijo?
Reakcija: $2KMnO_4 + KJ + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + KJO_3$
- 1.17. Izračunaj maso in množino NH_3 in CO_2 , ki se sprosti pri hidrolizi 100 g uree!
Reakcija: $H_2N-CO-NH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$
- 1.18. Pri raztapljanju magnezija v žveplovi (VI) kislini nastane 36 g magnezijevega sulfata. Kolikšni masi žveplove kisline in magnezija zadoščata za to reakcijo?
Reakcija: $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$

- 1.19. Koliko gramov aluminija (Al) potrebujemo za nastanek 5 molov aluminijevega oksida (Al_2O_3), če reakcija poteče 80%?



- 1.20. Za superovulacijo ovce uporabimo hormon FSH (folikel stimulirajoči hormon), ki ga apliciramo s padajočimi dozami hormona. Vsaka steklenička FSH vsebuje 700 I.U. (internacionlanih enot) hormona FSH. Končno raztopino FSH pripravimo tako, da liofiliziranemu FSH v steklenički dodamo 20 ml destilirane vode. Končna raztopina vsebuje tudi 0,9% natrijev klorid (NaCl) in 1,8% (w/v) preservatives.
- a. Vsaki ovci apliciramo skupno 350 I.U. hormona v šestih dozah. Prvi dve dozi sta dvakrat večji od zadnjih štirih. Izračunaj volumen posameznih doz pripravka FSH, ki ga apliciramo eni ovci.
- b. Izračunaj, koliko stekleničk FSH potrebujemo za superovulacijo 5 ovc.
- 1.21. V laboratoriju moramo pripraviti raztopino po naslednjem protokolu:

- glukoza ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$): 1,500 g
- natrijev acetat dihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$): 3,700 g
- natrijev karbonat (Na_2CO_3): 1,200 g
- dopolni do 100 ml z destilirano vodo.

Za pripravo omenjene raztopine imamo v laboratoriju na voljo glukozo, natrijev acetat (CH_3COONa) in natrijev karbonat dihidrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$).

Izračunaj maso omenjenih sestavin, ki jih potrebujemo za pripravo raztopine, da bodo njihove koncentracije enake, kot so v protokolu!

2. Plini

2.1. Splošna plinska enačba

Tlak, prostornina in temperatura so medsebojno odvisne količine. Zaprt sistem, ki je napolnjen s plinom ali plinsko zmesjo navadno opredelimo z naslednjimi fizikalnimi količinami:

- P: tlak [Pa]
- T: temperatura [K]
- V: prostornina [L]
- n: množina plina [mol]

Ob tem si velja nazorno predstavljati, kaj predstavlja tlak in kako se delci plina obnašajo pri segrevanju in stiskanju.

V plinu se delci (molekule in atomi) gibljejo neurejeno in pri tem trkajo med seboj in ob stene posode, v kateri hranimo plin. Tlak plina je posledica trkov delcev plina ob steno posode.

Pri segrevanju (pri višji temperaturi) se delci plina gibljejo hitreje in v določenem času zato večkrat trčijo ob stene posode, zato je tlak plina večji (prostornina posode pa ob tem ostaja enaka).

Če plin stisnemo in se temperatura pri tem ne spremeni, bo število delcev plina v enoti prostornine večje; večja bo gostota plina. Posledično bo več delcev, ki bodo trčili ob stene posode, zato bo tlak plina večji.

Če želimo, da se tlak pri segrevanju ohrani (število trkov delcev ob stene posode se ne bo povečalo), potem se mora povečati prostornina posode (predpostavimo, da imamo posodo s premičnim batom). Delci plina se pri povišani temperaturi namreč gibajo hitreje, vendar je njihovo število v enoti prostornine manjše, zato se tlak plina ne spremeni.

Plinski zakoni veljajo za idealne pline ali idealne plinske zmesi. "Idealni plin" je plin, v katerem med molekulami ni privlačnih sil (interakcij), lastni volumen molekul pa je glede na volumen posode, v kateri je plin, zanemarljivo majhen. Tako stanje ne obstaja, se mu pa mnogi "realni plini" približajo pri nizkem tlaku in temperaturi, ki je veliko višja od temperature kapljišča plina. Idealni plin bi bil namreč tisti, ki bi bil sestavljen iz točkastih delcev, med katerimi ne bi bilo nobenih privlačnih sil.

Obnašanje idealnih plinov opišemo s **splošno plinsko enačbo**:

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

R je **splošna plinska konstanta** in ima vrednost 8,314 J/molK

Pri obnašanju plinov se pogosto srečujemo s tako imenovanimi "normalnimi pogoji".

Normalni pogoji so:

- $P_0 = 101,3 \text{ kPa}$
- $T_0 = 273,15 \text{ K} (=0 \text{ °C})$
- $V_0 = 22,4 \text{ L/mol}$

V_0 imenujemo tudi molski volumen plina. Velja, da 1 mol kateregakoli plina pri normalnih pogojih zavzema prostornino 22,4 L. Standardni pogoji pa so definirani pri tlaku 101,3 kPa in temperaturi 298,15 K (25 °C).

Splošno plinsko konstanto R izračunamo tako, da povežemo v plinski enačbi vrednost spremenljivk pri normalnih pogojih (p.n.p.) za 1 mol plina.

$$R = \frac{P_0 \cdot V_{m0}}{T_0} = \frac{101,3 \text{ kPa} \cdot 22,4 \text{ L}}{\text{mol} \cdot 273,15 \text{ K}} = 8,413 \text{ kPaL/molK} = 8,314 \text{ J/molK}$$

Pri preračunavanju z uporabo splošne plinske enačbe pogosto naletimo na pretvorbo različnih enot v osnovne in sicer:

- $\text{Pa} = \text{N/m}^2$
- $\text{N} = \text{kgm/s}^2$
- $\text{J} = \text{Nm} = \text{kgm}^2/\text{s}^2$

Primer št. 2.1.: Prostornina balona s helijem

Izračunaj maso helija (He), ki bi napolnil balon s prostornino 1500 L pri tlaku 101,3 kPa in temperaturi 140 °C.

Strategija izračuna:

1. Napišemo splošno plinsko enačbo

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

2. V nalogi je zahtevan izračun mase, zato število molov (n) v splošni plinski enačbi izrazimo

kot $n = \frac{m}{M}$ in sicer $P \cdot V = \frac{m(\text{He})}{M(\text{He})} \cdot R \cdot T$

2. Iz enačbe izrazimo maso helija, vstavimo podatke in maso izračunamo.

2.2. v računu pišemo vse enote, ki se morajo pokrajšati; na koncu mora ostati enota za maso, to je gram (g)

2.3. enote kot so Pa in J med računanjem pretvorimo v osnovne enote

2.4. temperaturo pretvorimo v stopinje Kelvina

$$\begin{aligned} m(\text{He}) &= \frac{P \cdot V \cdot M(\text{He})}{R \cdot T} = \frac{101,3 \text{ kPa} \cdot 1500 \text{ L} \cdot 2 \text{ gmolK}}{\text{mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot 413,15 \text{ K}} = \\ &= \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot 1500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 2 \text{ gmolK}}{\text{m}^2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm} \cdot 413,15 \text{ K}} = 88,4 \text{ g} \end{aligned}$$

V balonu s prostornino 1500 L je pri temperaturi 140°C in tlaku 101,3kPa 88,4 g helija.

2.2. Plinski zakoni

2.2.1. Boyle – Mariottov zakon

Boyle – Mariottov zakon opisuje stanja določene množine plina pri stalni (konstantni) temperaturi. Pri konstantni temperaturi je produkt tlaka in prostornine konstanten; tlak in prostornina plina sta v obratnem sorazmerju.

- $P \cdot V = k$ pri $T = \text{konst.}$

Primer št. 2.2.: Plini pri konstantni temperaturi

Pogoje, pri katerih se nahaja plin (P in V) pri konstantni temperaturi indeksiramo z 1 (pogoj 1) in z 2 (pogoj 2).

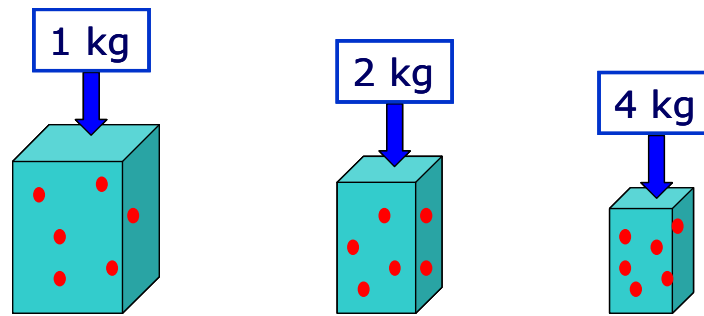
$$P_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T$$

$$P_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T$$

Če se isti plin (enaka množina) nahaja pri enaki temperaturi, lahko zapišemo:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T = k$$

Iz zgornje enačbe razberemo, da sta tlak in prostornina plina obratno sorazmerna; $P \cdot V = k$ (Slika št. 2.1.).



Slika št. 2.1.: Pri konstantni temperaturi sta tlak in prostornina plina obratno sorazmerna

2.2.2. Gay – Lussac – ov zakon

Gay – Lussac – ov zakon opisuje stanja določene množine plina pri stalni (konstantni) prostornini.

- $\frac{P}{T} = k$ pri $V = \text{konst.}$

Pri konstantni prostornini sta tlak in temperatura sorazmerna. Tlak narašča premo sorazmerno s temperaturo, to pomeni da tlak določene množine plina z naraščajočo temperaturo enakomerno narašča.

Primer št. 2.3.: Plini pri konstantni prostornini

Pogoje, pri katerih se nahaja plin (P in T) pri konstantni prostornini indeksiramo z 1 (pogoj 1) in z 2 (pogoj 2).

$$P_1 \cdot V = n \cdot R \cdot T_1$$

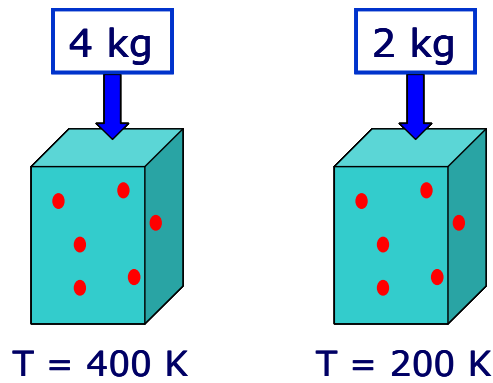
$$P_2 \cdot V = n \cdot R \cdot T_2$$

Če isti plin (enaka množina) zavzema enako prostornino, lahko zapišemo:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{n \cdot R}{V} = k$$

Iz zgornje enačbe razberemo, da sta tlak in temperatura plina pri konstantni prostornini

sorazmerna; $\frac{P}{T} = k$ (Slika št. 2.2.).



Slika št. 2.2.: Pri konstantni prostornini sta tlak in temperatura plina sorazmerna

2.2.3. Charles – ov zakon

Charles – ov zakon opisuje obnašanje določene množine plina pri stalnem tlaku.

- $\frac{V}{T} = k$ pri $P = \text{konst.}$

Pri konstantnem tlaku sta prostornina in temperatura premo sorazmerna. Prostornina določene množine plina pri istem tlaku enakomerno narašča s temperaturo; velja tudi, da temperatura določene množine plina pri istem tlaku enakomerno narašča s prostornino.

Primer št. 2.4.: Plini pri konstantnem tlaku

Pogoje, pri katerih se nahaja plin (V in T) pri konstantnem tlaku indeksiramo z 1 (pogoj 1) in z 2 (pogoj 2).

$$P \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1$$

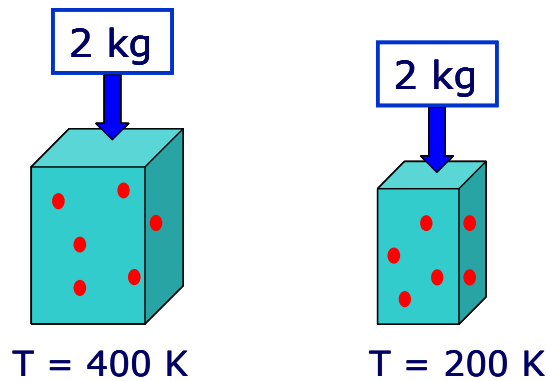
$$P \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T_2$$

Če se isti plin (enaka množina) nahaja pri konstantnem tlaku, lahko zapišemo:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{n \cdot R}{P} = k$$

Iz zgornje enačbe razberemo, da sta prostornina in temperatura plina pri konstantnem tlaku

sorazmerna: $\frac{V}{T} = k$ (Slika št. 2.3.).



Slika št. 2.3.: Pri konstantnem tlaku sta prostornina in temperatura plina sorazmerni

2.2.4. Avogadrov zakon

Avogadrov zakon (Avogadrova hipoteza) pravi, da je v enakih prostorninah plinov pri enakih pogojih (enaki temperaturi in enakem tlaku) enako število molekul (enaka množina) plina.

- $$\frac{P \cdot V}{T} = konst$$

Primer št. 2.5.: Plini pri konstantnem tlaku, prostornini in temperaturi

Pogoji, pri katerih se nahajata dva plina, so enaki (oznake P, V in T); njuno množino označimo z n_1 in n_2 :

$$P \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T$$

Iz enačb izrazimo n_1 in n_2 in zapišemo:

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = n_1 = n_2$$

Iz zgornje enačbe razberemo, da je množina dveh plinov pri enakih pogojih enaka.

Primer št. 2.6.: Plini pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku

Pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku je volumen plina odvisen samo od števila delcev (molekul ali atomov) oziroma množine plina (števila molov) (Slika št. 2.4.).

$$\frac{V}{n} = k \quad P, T: \text{konst.}$$

Pogoje, pri katerih se nahajata plina (V in n) pri konstantnem tlaku in temperaturi indeksiramo z 1 (pogoj 1) in z 2 (pogoj 2).

$$P \cdot V_1 = n_1 RT$$

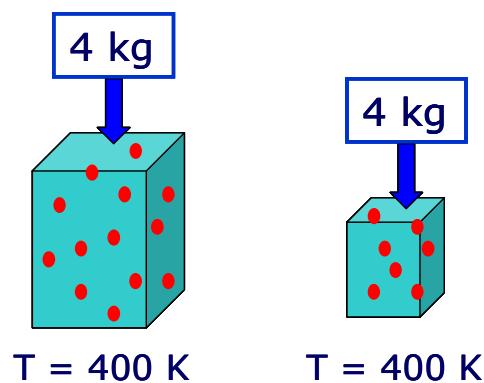
$$P \cdot V_2 = n_2 RT$$

Če sta oba plina pri enakih pogojih (P , T), lahko zapišemo

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \frac{R \cdot T}{P} = k$$

Iz zgornje enačbe razberemo, da sta volumen in množina (število molov, število delcev) plina

pri konstantni prostornini in temperaturni sorazmerna; $\frac{V}{n} = k$



Slika št. 2.4.: Pri konstantni temperaturi in konstantnem tlaku je volumen plina odvisen samo od števila delcev

Primer št. 2.7.: Molski volumen plina pri normalnih pogojih

Izračunaj volumen enega mola plina pri normalnih pogojih.

Strategija izračuna:

1. Upoštevamo normalne pogoje:

$$T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$P_0 = 101,3 \text{ kPa}$$

2. Računamo molski volumen plina, zato upoštevamo $n=1$ mol

3. Napišemo splošno plinsko enačbo

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

4. Iz splošne plinske enačbe izrazimo prostornino (volumen); ker upoštevamo normalne pogoje pišemo oznake V_0 , T_0 , P_0 :

$$V_0 = \frac{n \cdot R \cdot T_0}{P_0} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,413 \text{ J} \cdot 273,15 \text{ K}}{\text{mol K} 101,3 \text{ kPa}} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm} \cdot 273,15 \text{ K m}^2}{\text{mol K} 101,310^3 \text{ N}} = 0,0224 \text{ m}^3 = 22,4 \text{ L}$$

1 mol kateregakoli plina ima pri normalnih pogojih volumen 22,4 l; to velja za vse pline (Avogadrov zakon oziroma hipoteza: v enakih prostorninah plinov je pri enakih pogojih enako število delcev).

Primer št. 2.8.: Segrevanje balona

Pri 25 °C je prostornina balona 75 L. Na katero temperaturo moramo balon segreti, če želimo, da se njegova prostornina poveča na 100 L?

Strategija izračuna:

1. Napišemo podatke:

- $T_1 = 25 \text{ °C}$
- $V_1 = 75 \text{ L}$
- $V_2 = 100 \text{ L}$
- $T_2 = ?$

2. Predpostavke: tlak se ne spreminja, prav tako ne število delcev plina v balonu, ker je balon zaprt sistem.

Torej velja: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ P, n: konst

$$P \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1$$

$$P \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T_2$$

3. Glede na to, da so P, n in R konstante, lahko zapišemo:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

4. Iz enačbe izrazimo T_2

$$T_2 = \frac{T_1 \cdot V_2}{V_1} = \frac{298,15 \text{ K} \cdot 100 \text{ L}}{75 \text{ L}} = 397,53 \text{ K} = 124,38 \text{ °C}$$

Balon s prostornino 75 L je s temperature 25 °C potrebno segreti na 124,38 °C, da se njegova prostornina poveča na 100 L.

2.3. Gostota plina

Gostota plina (ρ) je definirana kot kvocient med maso plina in volumnom plina.

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

Masa plina je povezana z množino plina, torej lahko tudi splošno plinsko enačbo preuredimo in pri tem upoštevamo gostoto plina.

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

Upoštevamo, da je $n = \frac{m}{M}$

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad \Leftrightarrow \quad P \cdot M = \frac{m}{V} \cdot R \cdot T$$

Ob upoštevanju gostote plina ($\rho = \frac{m}{V}$), velja naslednja zveza:

$$P \cdot M = \rho \cdot R \cdot T$$

2.4. Plinske zmesi

Plinsko zmes sestavljata dva ali več plinov. **Daltonov zakon o delnih tlakih** pravi, da je tlak zmesi plinov enak vsoti delnih (parcialnih) tlakov posameznih komponent v zmesi.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i$$

Z indeksi 1, 2, 3,..... označimo posamezne pline.

Parcialni tlak plinske komponente i , P_i , je tlak, ki bi ga imela komponenta pri istih pogojih (volumen in temperatura) kot plinska zmes.

Paricalni tlak plinske komponente v zmesi je premo sorazmeren njenemu množinskemu deležu.

Velja namreč:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \quad \Leftrightarrow \quad \frac{P_i}{n_i} = \frac{R \cdot T}{V} \quad \text{pri čemer so } R, T \text{ in } V \text{ konstantne}$$

Parcialna prostornina plinske komponente je prostornina, ki bi jo imela komponenta pri istih pogojih (tlak in temperatura) kot plinska zmes.

Velja namreč:

$$P \cdot V_i = n_i \cdot R \cdot T \quad \Leftrightarrow \quad \frac{V_i}{n_i} = \frac{R \cdot T}{P}$$

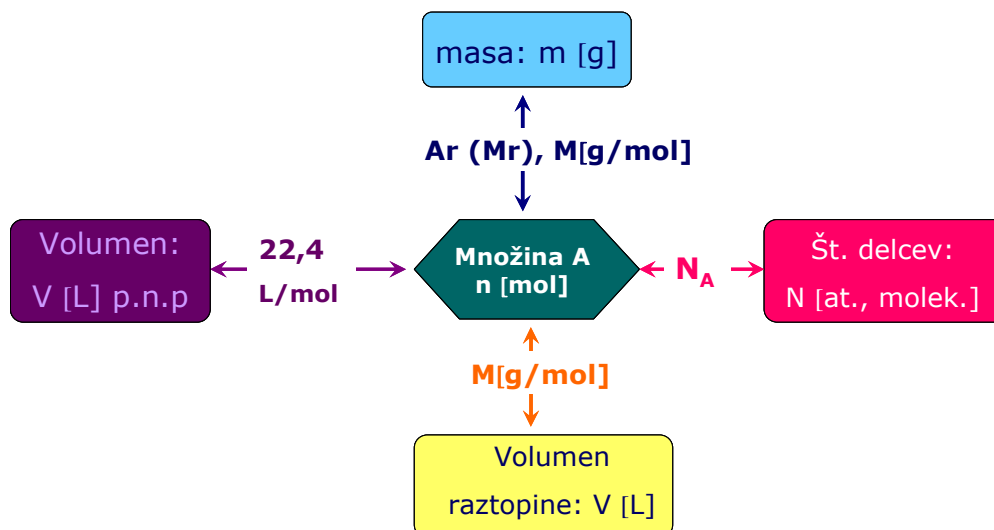
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \Leftrightarrow \quad \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P}$$

Parcialna prostornina plinske komponente v zmesi je premo sorazmerna njenemu množinskemu deležu, ker velja:

$$\frac{V_i}{n_i} = \frac{V}{n} \quad \text{oziroma} \quad \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

Prostorninski delež plinske komponente v zmesi ($\frac{V_i}{V}$) je enak njenemu množinskemu deležu ($\frac{n_i}{n}$), ki ga označimo tudi z x_i .

Na Sliki št. 2.5. je prikazana shema stehiometričnega preračunavanja, ki naj bo v pomoč pri izračunih.

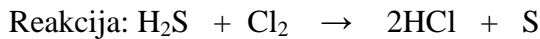


Slika št. 2.5.: Shema stehiometričnega preračunavanja - plini

2.5. Naloge z rešitvami

- 2.1. Izračunaj molški volumen idealnega plina pri $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in tlaku $303,9\text{ kPa}$!
- 2.2. Izračunaj masi Na_2CO_3 in HCl , ki ju potrebuješ za nastanek 50 litrov CO_2 p.n.p!
Koliko g NaCl in koliko g vode nastane pri reakciji?
Reakcija: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 2.3. Izračunaj volumen vodika p.n.p. ($273,15\text{K}$ in $101,3\text{kPa}$), ki ga potrebujemo, da iz 6m^3 dušika pripravimo amoniak!
Reakcija: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
- 2.4. Izračunaj volumen žveplovega (VI) oksida, ki nastane pri katalitični oksidaciji 3000m^3 žveplovega (IV) oksida, če sta plina pri 400°C in tlaku 105kPa ! Izkoristek reakcije je 70% .
Reakcija: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$
- 2.5. Izračunaj volumen zraka p.n.p., ki se porabi pri gorenju $1,0$ mola vodika! Volumski delež kisika v zraku je 21% .
Reakcija: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- 2.6. V vodno raztopino vodikovega bromida (HBr) uvajamo 50g plinaste zmesi dušika (N_2) in amoniaka (NH_3). Pri tem nastane 130g amonijevega bromida (NH_4Br).
Izračunaj masni delež amoniaka v prvotni zmesi!
Reakcija: $\text{NH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br}$
- 2.7. Izračunaj prostornino zraka, ki je potrebna, da zgori $1,0\text{t}$ premoga z masnim deležem ogljika 55% ? Masni delež kisika v zraku je 21% .
Reakcija: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- 2.8. Avto je zjutraj parkiran v garaži pri temperaturi $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tlak v gumah je znašal 310 kPa . Koliko bo znašal tlak v gumah poleti sredi popoldneva, ko se bo temperatura gum dvignila na $40\text{ }^{\circ}\text{C}$? Predpostavimo, da se prostornina gum ne spremeni.
- 2.9. V jeklenki neznane prostornine je plin pri temperaturi $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Merilec tlaka kaže 250 kPa . Pri kateri temperaturi bi razneslo jeklenko, če ventil raznese pri tlaku 700 kPa ?
- 2.10. Kolikšno prostornino bo zavzemala določena količina plina pri standardnih pogojih, če enaka količina plina zavzema pri normalnih pogojih prostornino $10,00\text{ L}$?
- 2.11. 120 L nekega plina povzroča pri $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ tlak $96,3\text{ kPa}$. Kolikšen tlak bo povzročala ista količina plina, če jo segrejemo na $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ in stisnemo na 100 L ?

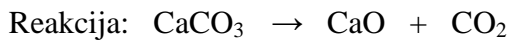
- 2.12. Izračunaj volumen klora (Cl_2) pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ in tlaku 1 atm , ki ga porabimo za oksidacijo $0,10\text{ m}^3$ vodikovega sulfida (H_2S) pri normalnih pogojih!



- 2.13. S klorom (Cl_2) oksidiramo $17,03\text{ g}$ amoniaka (NH_3). Kolikšen volumen klora pri $30\text{ }^\circ\text{C}$ in 103 kPa se porabi pri reakciji in kolikšen volumen dušika (N_2) dobimo pri $28\text{ }^\circ\text{C}$ in $99,3\text{ kPa}$?



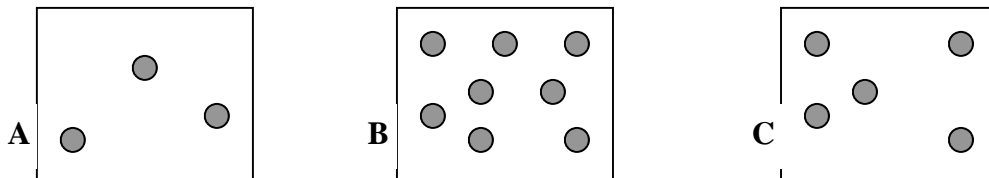
- 2.14. Izračunaj volumen ogljikovega dioksida (CO_2), ki nastane pri $900\text{ }^\circ\text{C}$ in 109 kPa , če žarimo 125 t apnenca, v katerem je masni delež kalcijevega karbonata (CaCO_3) $91,5\%$! Reakcija poteče le 75% .



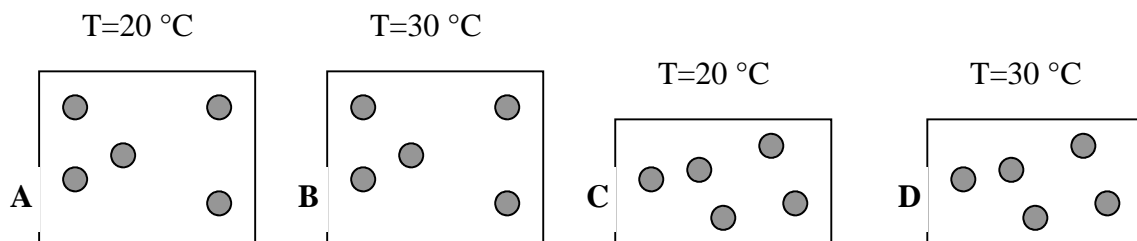
- 2.15. Določeno količino plina stisnemo na $2/3$ začetne prostornine in ohladimo na polovično vrednost začetne temperature (merjene v stopinjah Kelvina). Kako se bodo te spremembe odrazile na tlaku plina?

- 2.16. Skice prikazujejo različna stanja plinov. Odgovori na zastavljena vprašanja. Točke v posodah predstavljajo množino plina.

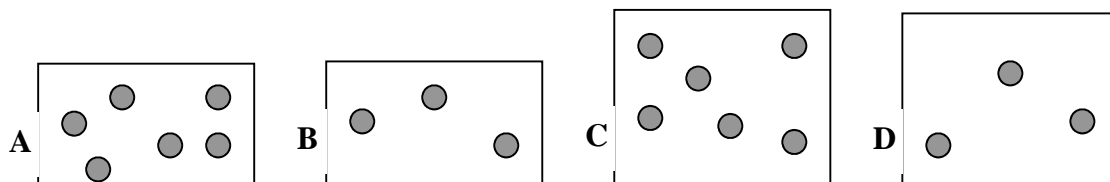
- a. Tri posode imajo enako prostornino in enako temperaturo. V kateri je tlak največji in v kateri najmanjši?



- b. V kateri posodi je tlak največji in v kateri najmanjši?



- c. V vseh posodah je enak tlak. V kateri posodi je temperatura najnižja in v kateri najvišja?



3. Raztopine

Raztopina je trdna, tekoča ali plinasta homogena snov. Raztopine so lahko dvo ali večkomponentni sistemi. V primeru, da je raztopina dvokomponentna, imenujemo komponento, ki je v večini, **topilo**, komponento, ki je v manjšini, pa **topljenec**. Najpogostejše so tekoče raztopine, med njimi pa najbolj razširjene tiste, pri katerih je topilo voda. Pri vodnih raztopinah je topljenec snov, ki jo raztapljamo v vodi (topilo). Vodne raztopine nastanejo z raztapljanjem plinastih (npr. kisik, ogljikov dioksid, ...), tekočih (etanol, očetna kislina, ...) in trdnih (natrijev klorid, glukoza, ...) snovi v vodi. Količino raztopljenega topljenca in s tem sestavo raztopine izražamo z različnimi količinami.

3.1. Razmerja v raztopinah

Med komponentama A in B v raztopinah lahko izrazimo različna razmerja.

Masno razmerje je razmerje med masama komponent A in B.

Masno razmerje: $\xi = \frac{m(A)}{m(B)}$

Množinsko razmerje je razmerje med množinama komponent A in B, torej razmerje med številom molov komponent A in B. Množinsko razmerje je enako tudi razmerju med številom delcev (molekul, ionov, atomov) komponent A in B.

Množinsko razmerje: $r = \frac{n(A)}{n(B)}$

Volumsko razmerje je razmerje med prostorninama (volumnoma) komponent A in B.

Volumsko razmerje: $\psi = \frac{V(A)}{V(B)}$

3.2. Deleži v raztopinah

Deleže posameznih komponent v raztopinah lahko izrazimo glede na maso (masni delež), množino (množinski delež) in volumen (volumski delež).

V primeru, da je v raztopini (oznaka r) komponenta A topljenec (oznaka T) in komponenta B topilo (oznaka t), velja;

$$\text{Masni delež: } \omega(A) = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} = \frac{m_T}{m_T + m_t} = \frac{m_T}{m_r}$$

$$\text{Množinski delež: } X(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} = \frac{n_T}{n_T + n_t} = \frac{n_T}{n_r}$$

$$\text{Volumski delež: } \varphi(A) = \frac{V(A)}{V(r)} = \frac{V_T}{V_r}$$

Pri raztopinah vsota volumnov posameznih komponent ni enaka volumnu raztopine! Upoštevati je potrebno gostoto raztopin. Samo pri plinih pri enakih pogojih velja, da je volumen plinske zmesi enak seštevku parcialnih volumnov posameznih plinov.

3.3. Koncentracija raztopin

Koncentracija raztopine pove, kolikšna količina topljenca (T) je raztopljena v določeni količini topila (t) ali raztopine (r).

Masa raztopine je enaka vsoti mase topljenca in topila:

$$m_r = m_T + m_t$$

Masna koncentracija (γ) je definirana kot masa topljenca (T), ki je raztopljena v volumski enoti raztopine (r):

$$\gamma = \frac{m_T}{V_r} \quad [\text{g/l, mg/ml, ...}]$$

Množinska koncentracija (c), ki jo imenujemo tudi **molarna koncentracija**, je definirana kot množina topljenca (število molov topljenca, T), ki je raztopljena v volumski enoti raztopine (r), to je v 1 L raztopine.

$$c = \frac{n_T}{V_r} \quad [\text{mol/l}]$$

Molalna koncentracija (b) je definirana kot množina topljenca (število molov topljenca, T), ki je raztopljena v masni enoti topila (t), to je v 1 kg topila.

$$b = \frac{n_T}{m_t} \quad [\text{mol/kg}]$$

Procentna koncentracija (%) raztopine predstavlja masni delež topljenca (ω_T) v raztopini, ki je izražen v odstotkih:

$$\% = \frac{m_T}{m_r} \cdot 100 = \omega_T \cdot 100$$

3.4. Povezava med različnimi koncentracijami

Koncentracije so medsebojno odvisne. Njihovo medsebojno odvisnost uporabljamo pri preračunavanju koncentracij.

Zveza med masno koncentracijo in gostoto raztopine:

$$\gamma = \frac{m_T}{V_r} = \frac{\omega_T \cdot m_r}{V_r} = \frac{\omega_T \cdot V_r \cdot \rho_r}{V_r} = \omega_T \cdot \rho_r$$

Zveza med množinsko in masno koncentracijo:

$$c = \frac{n_T}{V_r} = \frac{m_T}{M_T \cdot V_r} = \frac{\gamma}{M_T} \quad \Rightarrow \quad \gamma = c \cdot M_T$$

Zveza med množinsko koncentracijo in masnim deležem:

$$c = \frac{n_T}{V_r} = \frac{m_T \cdot \rho_r}{M_T \cdot m_r} = \omega_T \cdot \frac{\rho_r}{M_T} \quad \Rightarrow \quad c \cdot M_T = \rho_r \cdot \omega_T$$

3.5. Preračunavanje koncentracij

Mešanje raztopin

Pri mešanju dveh raztopin nastane nova raztopina z določeno koncentracijo.

Veljata naslednji dejstvi:

1. Masa nove raztopine (m_3) je enaka vsoti mas prvotnih raztopin (m_1 in m_2).

$$m_3 = m_1 + m_2$$

2. Masa topljenca v novi raztopini (m_{T3}) je enaka vsoti mas topljenca v prvotnih raztopinah (m_{T1} in m_{T2})

$$m_{T3} = m_{T1} + m_{T2}$$

Vemo, da je masa topljenca enaka produktu mase raztopine in masnemu deležu topljenca v njej, zato lahko zapišemo:

$$m_3 \cdot \omega_3 = m_1 \cdot \omega_1 + m_2 \cdot \omega_2$$

$$V_3 \cdot \rho_3 \cdot \omega_3 = V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1 + V_2 \cdot \rho_2 \cdot \omega_2$$

Iz enačbe vidimo, da volumen nastale raztopine ni enak vsoti volumnov prvih dveh raztopin, torej:

$$V_3 \neq V_1 + V_2$$

Velja namreč:

$$V_3 = \frac{V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1 + V_2 \cdot \rho_2 \cdot \omega_2}{\rho_3 \cdot \omega_3}$$

Redčenje raztopin

Raztopino redčimo, če k prvotni raztopini dodamo topilo. V tem primeru ostane količina topljenca v prvotni raztopini enaka količini topljenca v nastali raztopini:

$$m_{T1} = m_{T2}$$

$$m_1 \cdot \omega_1 = m_2 \cdot \omega_2$$

$$V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1 = V_2 \cdot \rho_2 \cdot \omega_2$$

Enako velja za množino topljenca; število molov topljenca v prvotni raztopini je enako številom molov topljenca v nastali raztopini:

$$n_1 = n_2$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

Primer št. 3.1.: Redčenje raztopine z znanim masnim deležem

Izračunaj masni delež klorovodikove kisline (HCl) v raztopini, ki jo dobimo, če k 200 ml 5% raztopine HCl z gostoto 1,05 g/ml dodamo 50 ml vode z gostoto 1 g/ml!

Strategija izračuna:

1. Ker gre za redčenje raztopine, je masa topljenca v pripravljene raztopini enaka masi topljenca v prvotni raztopini:

$$m_1(\text{HCl}) = m_2(\text{HCl})$$

2. Izračunamo maso HCl s pomočjo masnega deleža HCl v prvotni raztopini:

$$\begin{aligned} m_1(\text{HCl}) = m_2(\text{HCl}) &= m_{r1} \cdot \omega_1(\text{HCl}) = V_{r1} \cdot \rho_{r1} \cdot \omega_1(\text{HCl}) = \\ &= 200 \text{ ml} \cdot 1,05 \text{ g/ml} \cdot 0,05 = 10,5 \text{ g} \end{aligned}$$

3. Izračunamo masni delež HCl v nastali raztopini; upoštevamo, da je masa nastale raztopine enaka seštevku mase prvotne raztopine in mase vode:

$$\begin{aligned} m_{r2} &= m_{r1} + m_{\text{voda}} \\ \omega_{r2} &= \frac{m_2(\text{HCl})}{m_{r2}} = \frac{m_2(\text{HCl})}{m_{r1} + m_{\text{voda}}} = \frac{10,5 \text{ g}}{200 \text{ ml} \cdot 1,05 \text{ g/ml} + 50 \text{ ml} \cdot 1 \text{ g/ml}} = 0,0404 \end{aligned}$$

Masni delež HCl v nastali raztopini je 0,0404.

Primer št. 3.2.: Redčenje raztopine z znano množinsko koncentracijo

Izračunaj množinsko koncentracijo (molarost) NaCl v raztopini, ki nastane, če k 100 ml 0,25 M raztopine NaCl dodamo vodo do 1,5 l!

Strategija izračuna:

1. Množina topljenca NaCl v nastali raztopini je enaka množini NaCl v prvotni raztopini:

$$n_1 = n_2$$

2. Množino izrazimo s pomočjo molarne koncentracije

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

3. Iz zgornje enačbe izrazimo množinsko koncentracijo v nastali raztopini (c_2) in jo izračunamo:

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0,25 \text{ mol} \cdot 0,1 \text{ L}}{1,5 \text{ L}} = 0,0167 \text{ mol/L} = 0,0167 \text{ M}$$

Množinska koncentracija v nastali raztopini je 0,0167 M.

Primer št. 3.3.: Mešanje dveh raztopin z znanim masnim deležem

Zmešamo dve raztopini; k 120 g 13,0% raztopine dodamo 270 g 24,5% raztopine. Izračunaj masni delež oziroma procentni sestav dobljene raztopine!

Strategija izračuna:

1. Masa nastale raztopine je enaka vsoti mase prvotnih raztopin:

$$m_{r3} = m_{r1} + m_{r2}$$

2. Masa topljenca v nastali raztopini je enaka vsoti mas topljencev v prvotnih raztopinah:

$$m_{T3} = m_{T1} + m_{T2}$$

3. Maso topljenca izrazimo z masnim deležem in maso raztopine:

$$\omega_3 \cdot m_{r3} = \omega_1 \cdot m_{r1} + \omega_2 \cdot m_{r2}$$

4. Iz zgornje enačbe izrazimo masni delež v nastali raztopini (ω_3) in ga izračunamo:

$$\omega_3 = \frac{\omega_1 \cdot m_{r1} + \omega_2 \cdot m_{r2}}{m_{r3}} = \frac{0,13 \cdot 120g + 0,245 \cdot 270g}{390g} = 0,210$$

V dobljeni raztopini je masni delež topljenca 0,210.

Primer št. 3.4.: Mešanje dveh raztopin z znano množinsko koncentracijo

Zmešamo 200 ml 1M raztopine HCl z gostoto 1,03 g/ml in 300 ml 2M raztopine HCl s koncentracijo 1,05 g/ml. Izračunaj množinsko koncentracijo nastale raztopine, če je njena gostota 1,045 g/ml.

Strategija izračuna:

1. Množina topljenca v nastali raztopini je enaka vsoti množine topljenca v prvi in drugi raztopini:

$$n_3 = n_1 + n_2$$

2. Število molov (n) izrazimo z molaro koncentracijo in volumnom raztopine:

$$c_3 \cdot V_3 = c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2$$

3. Izrazimo koncentracijo v nastali raztopini (c_3):

$$c_3 = \frac{c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2}{V_3}$$

4. Volumen nastale raztopine izrazimo z maso in gostoto in izračunamo koncentracijo v nastali raztopini:

$$c_3 = \frac{c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2}{V_3} = \frac{(c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2) \rho_3}{m_3} = \frac{(c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2) \rho_3}{m_1 + m_2} = \frac{(c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2) \rho_3}{V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2}$$

$$= \frac{(1 \text{ mol} / \text{L} \cdot 0,2 \text{ L} + 2 \text{ mol} / \text{L} \cdot 0,3 \text{ L}) \cdot 1,045 \text{ g} / \text{ml}}{0,2 \text{ L} \cdot 1,03 \text{ g} / \text{ml} + 0,3 \text{ L} \cdot 1,05 \text{ g} / \text{ml}} = 1,605 \text{ M}$$

Koncentracija nastale raztopine je 1,605 M.

Primer št. 3.5.: Priprava raztopine z raztapljanjem kristalohidrata

Pripravimo raztopino, tako da v 100 ml vode z gostoto 1 g/ml raztopimo 12 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Izračunaj masni delež topljenca v raztopini.

Strategija izračuna:

1. Kadarkoli raztapljamo v vodi kristalohidrat, dobimo raztopino brezvodne soli v vodi. V primeru raztapljanja $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ dobimo raztopino Na_2CO_3 . Ker je v eni molekuli kristalohidrata $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ena molekula soli Na_2CO_3 , je tudi v enem molu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, 1 mol Na_2CO_3 . Torej velja:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

2. Izračunamo množino (število molov) Na_2CO_3 v raztopini:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})} = \frac{12 \text{ g} \cdot \text{mol}}{285,8 \text{ g}} = 0,042 \text{ mol}$$

3. Izračunamo maso Na_2CO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,042 \text{ mol} \cdot 105,8 \text{ g/mol} = 4,444 \text{ g}$$

4. Izračunamo masni delež Na_2CO_3 v raztopini:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{raztopine})} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,444 \text{ g}}{12 \text{ g} + 100 \text{ g}} = 0,0397$$

Masni delež topljenca, to je Na_2CO_3 v raztopini je 0,0397.

3.6. Naloge

- 3.1. Pripraviti želimo 1 liter tekočega gojišča za bakterije, ki bo med drugim vsebovalo 15 g agarja v prahu, ekstrakt mesa pa mora vsebovati 20 % mase agarja. Izračunaj maso ekstrakta mesa, ki ga potrebujemo, če imamo na voljo ekstrakt, ki vsebuje 5 % nečistoč!
- 3.2. Za razkuževanje moramo pripraviti 5 litrov 1,5 volumskih % zonitona. Izračunaj volumen čistega zonitona, ki ga potrebujemo za pripravo raztopine za razkuževanje!
- 3.3. Koliko g soli je potrebno za 100 mL 1 M raztopine naslednjih spojin:



- 3.4. Zatehtamo 100 g galuna ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Pri segrevanju vsa voda izpari. Izračunaj maso vode, ki je izparela!
- 3.5. Izračunaj volumen vode (gostota je 1 g/mL) in volumen čistega etanola ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) z gostoto 0,78 g/mL, ki ju potrebuješ za pripravo raztopin A in B:
- A. 1 kg 60 % raztopine (utežni procenti)
- B. 1 liter 60 % raztopine (volumski procenti)
- Izračunaj množinsko koncentracijo obeh raztopin, če je gostota raztopine A 0,86 g/mL!
- 3.6. Izračunaj množinsko koncentracijo HCl z masnim deležem 36,0 % in gostoto 1,18 g/mL!
- 3.7. Kolikšen volumen očetne kisline s koncentracijo 0,125 M naj odmerimo, da lahko pripravimo 1,0 liter raztopine s koncentracijo 0,1 M?
- 3.8. Izračunaj maso 92 % natrijevega karbonata dihidrata ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ki ga potrebujemo za pripravo 1 litra 20 % raztopine z gostoto 1,15 g/mL!
- 3.9. Zatehtamo 15,2 g natrijevega hidroksida (NaOH). Izračunaj maso vode, ki jo moramo dodati, da dobimo 20 % raztopino!
- 3.10. Izračunaj maso 30 % raztopine, ki jo lahko pripravimo iz 200 g $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$!
- 3.11. 10 g 95 % modre galice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) raztopimo v 100 g vode. Izračunaj masni delež bakrovega sulfata (CuSO_4) v raztopini!
- 3.12. Izračunaj maso vodika, ki se razvije, če na 112,8 kg tehničnega železa z masnim deležem Fe 95,2% zlijemo raztopino žveplove (VI) kisline z masnim deležem H_2SO_4 20%? Izračunaj maso raztopine žveplove (VI) kisline, ki zadostuje za reakcijo!
- Reakcija: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$
- 3.13. Izračunaj množino žveplove (VI) kisline v 1 litru akumulatorske H_2SO_4 , katere procentna koncentracija je 28% in ima gostoto 1,202g/mL!
- 3.14. Izračunaj masni delež NaOH v raztopini, če raztopimo 50,6g natrija v 414,6g vode!
- Reakcija: $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
- 3.15. Z raztapljanjem fosforjevega (V) oksida v vodi nastane fosforjeva (V) kislina. Izračunaj maso raztopine, ki nastane, če raztopimo 32,6g P_2O_5 in je masni delež H_3PO_4 v raztopini 85,1%!
- Reakcija: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

- 3.16. Pri sušenju (kjer vsa voda iz kristalohidrata izpari) 49,93g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dobimo 37,25 g Na_2CO_3 . Določi formulo kristalohidrata.
- 3.17. Izračunaj maso 95% bakra, ki reagira s prebitno količino dušikove (V) kisline (HNO_3), da se pri tlaku $4,6 \cdot 10^4$ Pa in temperaturi 27°C razvije 12,48 litrov dušikovega oksida (NO)! Reakcija poteče 75%.
- Reakcija: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- 3.18. Kravje mleko vsebuje 4,5 g laktoze ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) v 0,1 L mleka. Izračunaj molarno koncentracijo laktoze v mleku!
- 3.19. Izračunaj maso natrijevega cianida (NaCN), ki se nahaja v 100 ml krvi, če njegova koncentracija ustreza letalni koncentraciji v krvi, ki je $3,8 \times 10^{-5}$ M!
- 3.20. Izračunaj masno koncentracijo raztopine dušikove (V) kisline z masnim deležem HNO_3 19,0 % in gostoto 1,11 g/mL!
- 3.21. Raztopina klorovodikove kisline ima masni delež HCl 20,0 % in gostoto 1,10 g/mL. Izračunaj masno in množinsko koncentracijo raztopine ter volumen vodikovega klorida pri 20°C in tlaku 98,6 kPa, ki je raztopljen v 1,0 litru te raztopine!
- 3.22. V 1,0 liter vode z gostoto 1 g/mL uvajamo 70 litrov HCl pri normalnih pogojih. Izračunaj masni delež HCl v raztopini! Volumen raztopine je 1,0 l in gostota 1,05 g/mL.
- 3.23. V 2,0 litrih vode z gostoto 1 g/mL raztopimo 0,5 kg $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ z masnim deležem 85,0 %. Kolikšen je masni delež Na_2CO_3 v raztopini?
- 3.24. Izračunaj maso modre galice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), ki vsebuje 7,0 % nečistoč in volumen vode, ki ju potrebujemo za 1500 g raztopine z masnim deležem bakrovega sulfata (CuSO_4) 20,0 %! Gostota vode je 1,00 g/mL.
- 3.25. V skladišču je steklen balon, v katerem je koncentrirana raztopina amoniaka z masnim deležem amoniaka 30,4 % in gostoto 0,894 kg/l. Izračunaj maso in volumen amoniaka p.n.p., ki je raztopljen v 50 litrih te raztopine!
- 3.26. Žveplova kislina vsebuje v 10,0 mL raztopine 12,0 g H_2SO_4 . Kolikšen volumen te kisline naj odmerimo za 1,0 liter raztopine z množinsko koncentracijo H_2SO_4 0,05 M?
- 3.27. Izračunaj volumen žveplove (VI) kisline (H_2SO_4) z masnim deležem 96 % in gostoto 1,84 g/mL, ki jo potrebujemo za pripravo 250 ml raztopine žveplove (VI) kisline z masno koncentracijo 24,5 mg/mL!
- 3.28. Izračunaj maso natrijevega karbonata dihidrata ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) z masnim deležem 98,5 %, ki jo potrebujemo, da pripravimo 1 liter raztopine s koncentracijo 2 M!

- 3.29. Izračunaj volumen žveplove (VI) kisline (H_2SO_4) z masnim deležem 96 % in gostoto 1,84 g/mL, ki naj jo odmerimo za 5 litrov raztopine s koncentracijo 0,1 M!
- 3.30. V vodi raztopimo 8,6 g kalijevega manganata (VII) (KMnO_4) in v raztopino uvajamo kalijev jodid (KJ). Izračunaj maso kalijevega jodida, ki jo porabimo za redukcijo, če dodamo 10 % presežka!
Reakcija: $2 \text{KMnO}_4 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KJO}_3$
- 3.31. Za nevtralizacijo 100 ml žveplove (VI) kisline z gostoto 1,21 g/mL porabiš 356,9 mL Na_2CO_3 raztopine, ki ima gostoto 1,1 g/mL in vsebuje 110 g/L Na_2CO_3 . Koliko litrov CO_2 nastane p.n.p.? Izračunaj množinsko in procentno koncentracijo žveplove (VI) kisline!
Reakcija: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- 3.32. Pomešamo 54,2 g natrijevega hidroksida (NaOH) in 62,7 g žveplove (VI) kisline (H_2SO_4). Izračunaj, koliko gramov natrijevega sulfata (Na_2SO_4) nastane!
Reakcija: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3.33. Izračunaj volumen klora (Cl_2) pri 25 °C in tlaku 105,3 kPa, ki ga porabimo za oksidacijo 0,1 m³ vodikovega sulfida (H_2S) pri normalnih pogojih!
Reakcija: $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{S}$
- 3.34. Izračunaj množinsko koncentracijo žveplove (VI) kisline (H_2SO_4), če pri nevtralizaciji 20 ml te kisline porabiš 32,4 mL 0,1 M natrijevega hidroksida (NaOH)! Izračunaj procentno koncentracijo žveplove (VI) kisline, če je gostota te raztopine 1,04 g/mL!
Reakcija: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3.35. Izračunaj množinsko koncentracijo klorovodikove kisline (HCl), če pri nevtralizaciji 0,184 g Na_2CO_3 porabiš 33,12 ml HCl!
Reakcija: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$
- 3.36. Izračunaj maso raztopine NaOH z masnim deležem 40 %, ki naj jo razredčimo z vodo, da pripravimo 2000 g raztopine z masnim deležem NaOH 25 %. Kolikšno maso vode dodamo za pripravo omenjene raztopine?
- 3.37. Izračunaj volumen vode, ki ga moramo dodati k 500 ml HCl s koncentracijo 1,05 M, ki ima gostoto 1,028 g/mL, da pripravimo raztopino s koncentracijo 1,0 M, ki ima gostoto 1,02 g/mL! Gostota vode je 1,0 g/mL.
- 3.38. K 250 ml raztopine NaOH z masno koncentracijo 30,95 g/L in gostoto 1,032 g/mL dodamo 100 ml vode. Izračunaj množinsko koncentracijo razredčene raztopine, če je njena gostota 1,021 g/mL! Gostota vode je 1 g/mL.

- 3.39. Izračunaj volumen žveplove (VI) kisline z masnim deležem 96 % in gostoto 1,83 g/mL, ki jo moramo dodati k 1,0 litru raztopine žveplove (VI) kisline s koncentracijo 0,975 M in gostoto 1,055 g/mL, da bo množinska koncentracija raztopine 1,0 M in njena gostota 1,066 g/mL.
- 3.40. Zmešamo 5,0 litrov žveplove (VI) kisline z masno koncentracijo 130,0 g/L in gostoto 1,085 g/mL ter 5,0 litrov žveplove (VI) kisline z množinsko koncentracijo 1,0 M in gostoto 1,06 g/mL. Izračunaj masni delež žveplove kisline in množinsko koncentracijo nastale raztopine, če je njena gostota 1,07 g/mL!
- 3.41. Kolikšno maso žveplove (VI) kisline z masnim deležem 98 % in kolikšno maso vode potrebujemo, da pripravimo 500,0 g raztopine z masnim deležem žveplove (VI) kisline 15,0 %?

4. Kisline, baze in pufri

4.1. Definicija kisline in baze

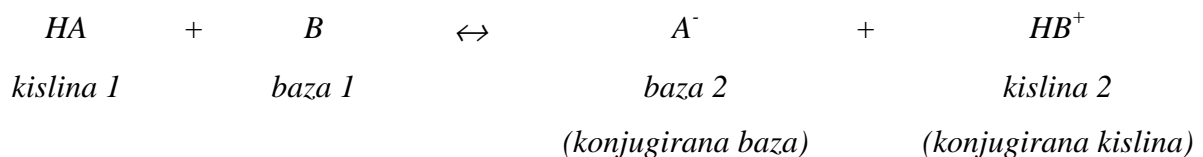
Arrheniusova definicija kisline pravi, da je kislina spojina, ki v vodni raztopini tvori oksonijeve ione (H_3O^+). Baza pa je po Arrheniusovi definiciji spojina, ki v vodni raztopini tvori hidroksidne ione (OH^-).

Brønsted in Lowry sta definirala kisline in baze s prehodom protona z ene snovi na drugo.

Kislina je snov, ki odda proton.

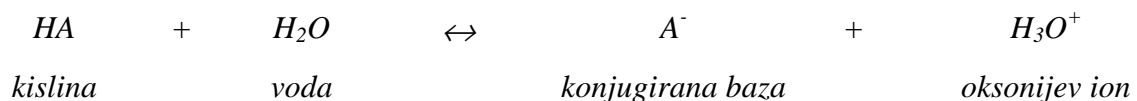
Baza je snov, ki sprejme proton.

Kislina vedno odda proton bazi. Kislina (HA), ki odda proton, preide v konjugirano bazo (A^-), baza (B), ki proton sprejme, pa preide v konjugirano kislino (HB^+). Reakcijo, pri kateri kislina odda proton bazi, imenujemo **protolitska reakcija** ali **protoliza**:



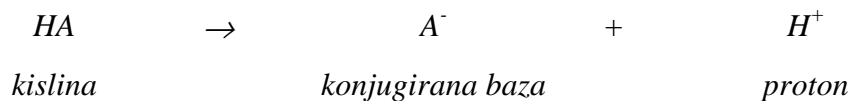
Reakcija protolize je ravnotežna reakcija. V katero smer je pomaknjeno ravnotežje, je odvisno od tega, kako močna je neka kislina ali baza. Močnejša kislina je tista, ki lažje odda proton, močnejša baza pa tista, ki močneje veže proton.

V vodnih raztopinah kislin je akceptor protonov voda; protolitsko reakcijo v tem primeru imenujemo **hidroliza**.



4.2. Močne kisline in močne baze

Med **močne kisline** spadajo tiste spojine, ki v vodni raztopini popolnoma disociirajo na protone (vodikove ione, H^+) in kislinski preostanek (A^-):



V vodni raztopini se proton poveže z molekulo vode in nastane oksonijev ion:



Pri popolni ionizaciji močne (enovalentne) kisline velja, da je koncentracija nastalih oksonijevih ionov enaka koncentraciji kisline:

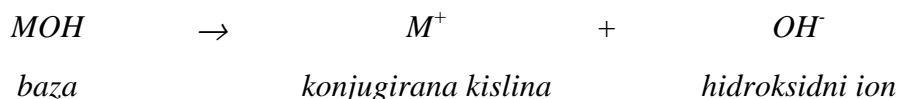
$$[H_3O^+] = [HA]$$

Pri hidrolizi klorovodikove kisline z vodo nastane konjugirana kislina H_3O^+ in konjugirana baza Cl^- .



Molekule klorovodikove kisline mnogo lažje oddajo protone kot oksonijevi ioni, zato je v tem primeru HCl močnejša kislina kot H_3O^+ . Voda je pri tej reakciji močnejša baza kot kloridni ioni, zato je ravnotežje reakcije pomaknjena popolnoma v desno.

Med **močne baze** spadajo tiste ionsko zgrajene substance, ki v vodni raztopini disociirajo na hidriksidni anion (OH^-) in kation (M^+):



Pri popolni ionizaciji močne (enovalentne) baze velja, da je koncentracija nastalih hidroksidnih ionov enaka koncentraciji baze:

$$[OH^-] = [MOH]$$

Primer št. 4.1.: Koncentracija oksonijev ionov v raztopini močne kisline

Izračunaj koncentracijo oksonijevih ionov v 0,1 M žveplovi (VI) kislini (H_2SO_4).

Strategija izračuna

1. H_2SO_4 je močna kislina, zato v vodi popolnoma disociira:



2. H_2SO_4 je dvovalentna kislina. Kot vidimo iz zgornje enačbe, ena molekula H_2SO_4 odda pri hidrolizi dva protona (H^+). Množina (število molov) H_3O^+ je torej enako dvakratniku množine H_2SO_4

$$n(H_3O^+) = 2 n(H_2SO_4)$$

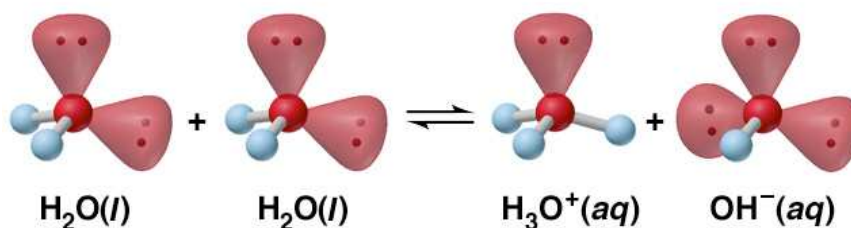
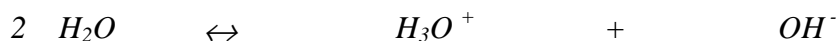
$$c(H_3O^+) \cdot V_r = 2 c(H_2SO_4) \cdot V_r$$

$$c(H_3O^+) = 2 c(H_2SO_4) = 2 \cdot 0,1M = 0,2M$$

V raztopini 0,1 M žveplove (VI) kisline je 0,2 M oksonijevih ionov (popolna disociacija močne kisline). Velja torej $[H_3O^+] = 2 [H_2SO_4]$

4.3. Lastna ionizacija vode

Kemijsko popolnoma čista voda kaže nizko, vendar merljivo prevodnost. Vzrok za prevodnost vode so prisotni ioni, ki so posledica lastne ionizacije vode (Slika št. 4.1.):



Slika št. 4.1.: Lastna ionizacija vode

Oksonijevi in hidroksidni ioni v vodi so rezultat prehajanja protonov med molekulami vode.

Ravnotežna konstanta za zgornjo reakcijo pri 25 °C je:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3,27 \cdot 10^{-18}$$

Ravnotežna konstanta reakcije protolize vode je zelo majhna, kar pomeni, da sta koncentraciji obeh vrst ionov nizki in ne vplivata na koncentracijo vode. Zato lahko poenostavimo, da je koncentracija vode konstantna; pri temperaturi 25 °C je ta 55,3 M. Velja torej:

$$K_c [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = 3,27 \cdot 10^{-18} \cdot 55,3^2 = 1,01 \cdot 10^{-14}$$

Produkt koncentracije oksonijevih in hidroksidnih ionov imenujemo **ionski produkt vode** (tudi konstanta lastne ionizacije vode). Vrednost ionskega produkta vode pri 25 °C zaokrožimo na $1,00 \cdot 10^{-14}$.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Ionski produkt vode ima v čisti vodi in v vodnih raztopinah kislin, baz ali soli, konstantno vrednost. Odvisen je le od temperature; s temperaturo se viša.

V kemijsko čisti vodi sta koncentraciji oksonijevih in hidroksidnih ionov enaki, zato velja:

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [OH^-] \quad \Leftrightarrow \quad [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = 1,00 \cdot 10^{-14} \\ [H_3O^+] &= [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

4.4. pH

Koncentracija oksonijevih in hidroksidnih ionov je v vodnih raztopinah običajno zelo nizka, zato je bila uvedena nova količina, pH, ki izraža koncentracijo vodikovih ionov v logaritemski obliki:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

pH je negativni desetiški logaritem koncentracije oksonijevih ionov.

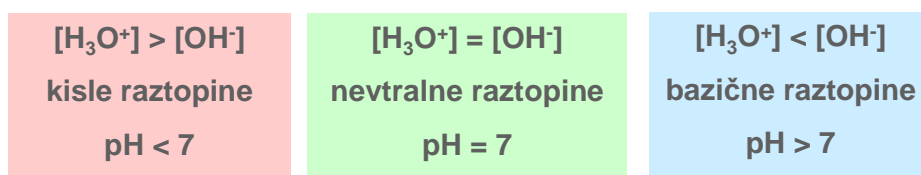
$$pOH = -\log [OH^-]$$

pOH je negativni desetiški logaritem koncentracije oksonijevih ionov.

pH je merilo kislosti in bazičnosti raztopin (Slika št. 4.2., Slika št. 4.3.).

Logaritmiranje ionskega produkta vode nas pripelje do naslednje zveze.

$$\begin{aligned} [H_3O^+][OH^-] &= 1,00 \cdot 10^{-14} \\ -\log [H_3O^+] + (-\log [OH^-]) &= 14 \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned}$$



Slika št. 4.2.: Kisle, nevtralne in bazične raztopine

V **nevtralnih raztopinah** sta koncentraciji oksonijevih in hidroksidnih ionov enaki:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 7$$

V **kislih raztopinah** je koncentracija oksonijevih ionov višja kot koncentracija hidroksidnih ionov, torej velja:

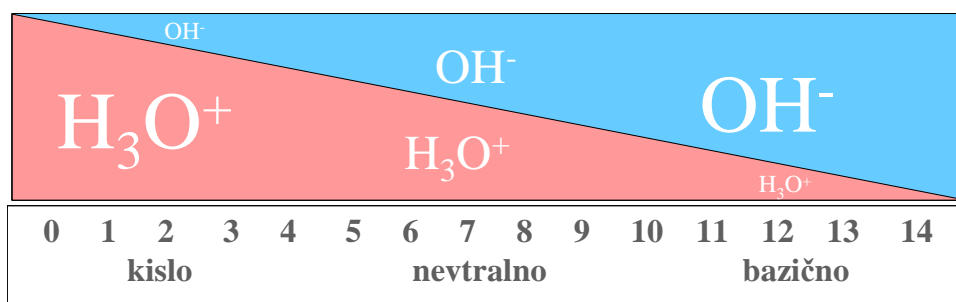
$$[H_3O^+] > 1,00 \cdot 10^{-7}$$

$$pH < 7$$

V **bazičnih raztopinah** je koncentracija hidroksidnih ionov višja kot koncentracija oksonijevih ionov, torej velja:

$$[OH^-] > 1,00 \cdot 10^{-7}$$

$$pOH < 7; pH > 7$$



Slika št. 4.3.: pH naraščá – koncentracija H_3O^+ se zmanjšuje, koncentracija OH^- se povečuje

Primer št. 4.2.: pH močne kisline

Izračunaj pH 0,05 M klorovodikove kisline.

Strategija izračuna:

1. HCl je močna kislina, zato popolnoma disociira:



2. Koncentracija nastalih H_3O^+ ionov je zaradi popolne disociacije enaka koncentraciji raztopljene HCl:

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ M}$$

3. Izračunamo pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,05 = 1,3$$

pH 0,05 M HCl je 1,3.

Primer št. 4.3.: pH močne baze

Izračunaj pH 0,005 M raztopine $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Strategija izračuna

1. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je dvovalentna baza, ki ima ionsko strukturo in v vodi popolnoma disociira:



2. Iz zgornje reakcije je razvidno, da ob disociaciji vsake molekule $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nastaneta dva iona OH^- : to pomeni, da je koncentracija OH^- dvakratnik koncentracije raztopljenega $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Izračunamo koncentracijo OH^- .

$$[\text{OH}^-] = 2 [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 0,005 \text{ M} = 0,01 \text{ M}$$

3. V primeru računanja pH bazičnih raztopin najprej izračunamo pOH raztopine in nato pH (tako, da vrednost pOH odštejemo od 14):

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,01 = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

pH 0,005 M raztopine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je 12.

4.5. Šibke kisline in šibke baze

Elektroliti so snovi, katerih vodne raztopine prevajajo električni tok. Prevodnost raztopin elektrolitov je posledica elektrolitske disociacije – spontanega razpada molekul topljenca na ione. **Šibke kisline** in **šibke baze** v raztopinah ne disociirajo popolnoma. Merilo jakosti elektrolita je **stopnja disociacije** (α), ki je definirana kot razmerje med številom disociiranih molekul (N) in številom vseh molekul elektrolita (N_0):

$$\alpha = \frac{N}{N_0}$$

$\alpha > 0,8$: močni elektroliti (npr. HCl, H₂SO₄, NaOH, vse soli)

$\alpha < 0,3$: šibki elektroliti (npr. CH₃COOH, NH₃)

$\alpha = 0$: neelektroliti (etanol, glukoza)

Primer št. 4.4.: Stopnja disociacije šibke kisline

V 1,00 ml 0,03 M očetne kisline (CH₃COOH) je $4,3 \cdot 10^{17}$ acetatnih ionov (CH₃COO⁻).

Izračunaj stopnjo disociacije očetne kisline v tej raztopini!

Strategija izračuna

1. Očetna kislina je šibka kislina, ki v vodi delno disociira. Zapišemo stopnjo disociacije:

$$\alpha = \frac{N}{N_0}$$

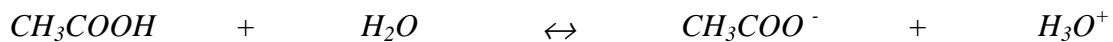
2. Število molekul očetne kisline izrazimo s pomočjo množine (števila molov) in

Avogadrovega števila. Upoštevamo, da je $n = c \cdot V$

$$\alpha = \frac{N}{N_0} = \frac{N}{n_0 \cdot N_A} = \frac{N}{c \cdot V \cdot N_A} = \frac{4,3 \cdot 10^{17} \text{ Lmol}}{0,03 \text{ mol} \cdot 0,001 \text{ L} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,024 = 2,4\%$$

Stopnja disociacije očetne kisline je 2,4%.

Očetna kislina je šibka kislina; zapišemo enačbo hidrolize in **ravnotežno konstanto**.



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

Predpostavimo, da so koncentracije vodnih raztopin kislin in baz nizke, zato poenostavimo – koncentracijo vode vzamemo kot konstantno:

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

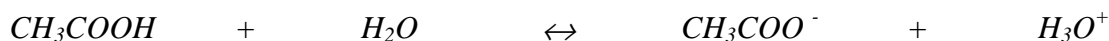
Produkt dveh konstant, K_c in \textit{konst} , je nova konstanta, ki jo imenujemo **ravnotežna konstanta kisline (K_a)**.

Zvezo med pH raztopine in koncentracijo kisline (HA) ter njene konjugirane baze (A⁻) lahko izpeljemo iz enačbe za konstanto disociacije in sicer tako, da jo logaritmiramo:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{Hendersen – Hasselbalchova enačba}$$

Zapišemo enačbo disociacije očetne kisline, ki spada med šibke kisline ter podpišemo koncentracije posameznih komponent pred reakcijo in v ravnotežju:



Pred reakcijo



V ravnotežju



- začetna koncentracija kisline je c

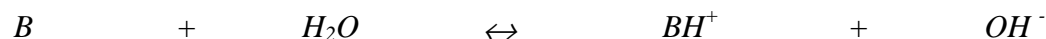
- x je zmanjšanje koncentracije kisline zaradi ionizacije – ta je enaka koncentraciji nastalih H_3O^+ in CH_3COO^- ionov

- ker velja, da je stopnja disociacije (α) delež ionizirane kisline, je koncentracija H_3O^+ in CH_3COO^- ionov v raztopini enaka $c \cdot \alpha$

Konstanto K_a lahko torej zapišemo:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{c-x} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{c \alpha \cdot c \alpha}{c - c \alpha} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

Disociacije šibke baze (B) poteka po istih principih kot disociacija šibke kisline, zato lahko disociacijo šibke baze in **ravnotežno konstanto šibke baze (K_b)** zapišemo kot:



$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = \frac{x \cdot x}{c-x} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{c \alpha \cdot c \alpha}{c - c \alpha} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

Pri šibkih kislinah in šibkih bazah je stopnja disociacije zelo nizka ($\alpha \ll 1$); to pomeni, da je koncentracija H_3O^+ ionov in OH^- ionov v ravnotežju veliko manjša od prvotne koncentracije kisline ($x \ll c$). Zato lahko poenostavimo:

$$1 - \alpha \approx 1$$

Enačbi K_a in K_b sta z upoštevanjem poenostavitve naslednji:

$$K_a = \frac{x^2}{c} = \frac{[H_3O^+]^2}{c} = \alpha^2 c$$

$$K_b = \frac{x^2}{c} = \frac{[OH^-]^2}{c} = \alpha^2 c$$

Vrednost pH šibke kisline oziroma šibke baze lahko torej izračunamo (ob upoštevanju zgornje poenostavitve) preko koncentracij H_3O^+ ionov in OH^- ionov:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c}$$

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

Ko združimo zgornji dve enačbi dobimo zvezo:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (K_w: \text{ionski produkt vode})$$

Logaritmiranje enačbe pa poda naslednjo zvezo:

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

Enačba pove, da je s konstanto K_a , ki velja za šibko kislino (npr. CH_3COOH), hkrati podana tudi konstanta K_b za kislini konjugirano bazo (CH_3COO^-).

4.6. Soli

Soli, ki jih raztopimo v vodi, disociirajo na katione in anione, ki so obdani s plaščem molekul vode; pravimo, da so ioni hidratizirani. Vodne raztopine soli so lahko kisle, bazične ali nevtralne.

Raztopine soli, ki so nastale pri nevtralizaciji močne kisline in močne baze, so nevtralne.

Tak primer je natrijev klorid ($NaCl$), ki pri raztapljanju v vodi razpade na natrijeve (Na^+) in kloridne (Cl^-) ione:

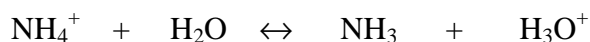


Ioni, med katere spadata tudi Na^+ in Cl^- , z molekulami vode ter oksonijevimi ioni (H_3O^+) in hidroksidnimi ioni (OH^-) ne reagirajo. To pomeni, da sta koncentraciji H_3O^+ in OH^- ionov v

takih raztopinah enaki kot v kemijsko čisti vodi, to je $1,00 \cdot 10^{-7}$. pH raztopine je enak 7; raztopina je torej nevtralna.

Raztopine soli, ki so nastale pri nevtralizaciji močne kisline in šibke baze, so kisle.

Taka je raztopina amonijevega bromida (NH_4Br). Pri raztapljanju sol NH_4Br disociira na bromidne ione (Br^-) in amonijeve ione (NH_4^+). Ioni Br^- ne reagirajo z molekulami vode ter oksonijevimi ioni (H_3O^+) in hidroksidnimi ioni (OH^-), amonijevi ioni NH_4^+ pa reagirajo z molekulami vode. Reakcija v ravnotežju je naslednja:



Nastanejo H_3O^+ ioni, torej bo raztopina kislina.

Zapišemo enačbo za šibko kislino in upoštevamo, da je koncentracija NH_4^+ enaka koncentraciji soli, ker sol v vodi popolnoma disociira in da je koncentracija NH_3 enaka koncentraciji H_3O^+ v ravnotežju.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

Ker smo v zgornji enačbi zapisali K_a za ione NH_4^+ , ki delujejo kot kislina, upoštevamo še zvezo $K_w = K_a \cdot K_b$ in izrazimo koncentracijo H_3O^+

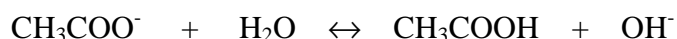
$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c \frac{K_w}{K_b}}$$

Izračunamo pH raztopine:

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

Raztopine soli, ki so nastale pri nevtralizaciji močne baze in šibke kisline, so bazične.

Primer je raztopina natrijevega acetata (CH_3COONa), ki v vodni raztopini disociira na natrijeve ione (Na^+) in acetatne ione (CH_3COO^-). Ioni Na^+ ne reagirajo z molekulami vode ter oksonijevimi ioni (H_3O^+) in hidroksidnimi ioni (OH^-), acetatni ioni pa reagirajo z molekulami vode. Reakcija v ravnotežju je naslednja:



Nastanejo OH^- ioni, torej bo raztopina bazična.

Zapišemo enačbo za šibko bazo; upoštevamo, da je koncentracija CH_3COO^- enaka koncentraciji soli, ker sol v vodi popolnoma disociira in da je koncentracija CH_3COOH enaka koncentraciji OH^- v ravnotežju.

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Ker smo v zgornji enačbi zapisali K_b za ione CH_3COO^- , ki delujejo kot baza, upoštevamo še zvezo $K_w = K_a \cdot K_b$ in izrazimo koncentracijo H_3O^+ :

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c} \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = \sqrt{c \frac{K_w}{K_a}}$$

Izračunamo pOH in pH raztopine:

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

$$pH = 14 - pOH$$

Primer št. 4.5.: Izračun pH soli

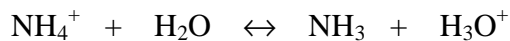
Izračunaj pH 0,1 M raztopine NH_4NO_3 . Konstanta disociacije NH_3 je $1,80 \cdot 10^{-5}$.

Strategija izračuna

1. NH_4NO_3 je sol, zato v vodi popolnoma disociira.



2. NH_4^+ ioni reagirajo z vodo (deloma, ker disociacija ni popolna); nastanejo H_3O^+ ioni, zato je raztopina kislina:



3. Podano imamo konstanto disociacije NH_3 – to je konstanta disociacije šibke baze. NH_4^+ je njena konjugirana šibka kislina, zato za zgornjo reakcijo velja (upoštevaj poenostavitve, str. 58, 59).

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+]^2}{c} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot c} = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,80 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,1} = 7,45 \cdot 10^{-6} M$$

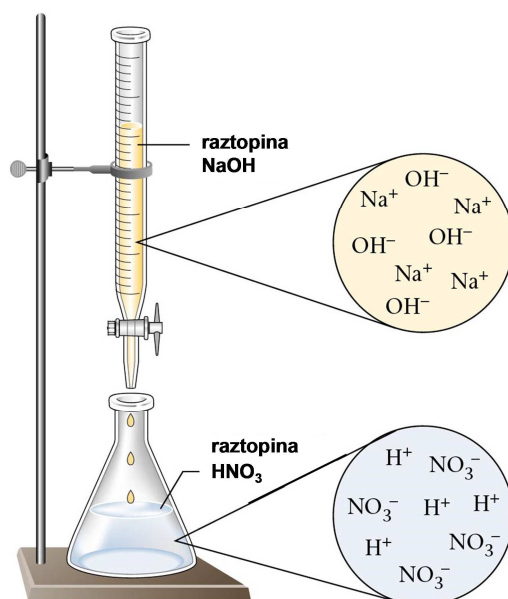
4. Izračunamo pH

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (7,45 \cdot 10^{-6}) = 5,12$$

pH 0,1 M NH_4NO_3 je 5,12.

4.7. Titracije kislina - baza

Titracija je volumetrična metoda določanja sestave spojin. Nevtralizacijska titracija temelji na ionski reakciji nevtralizacije. V reakciji nevtralizacije dosežemo **ekvivalentno točko**, ko kislina in baza popolnoma zreagirata. Reaktanta (kislina in baza) sta takrat v stehiometrijskem razmerju.

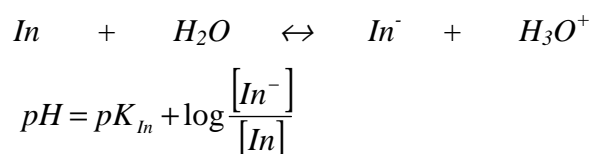


Slika št. 4.4: Titracija kisline z bazo

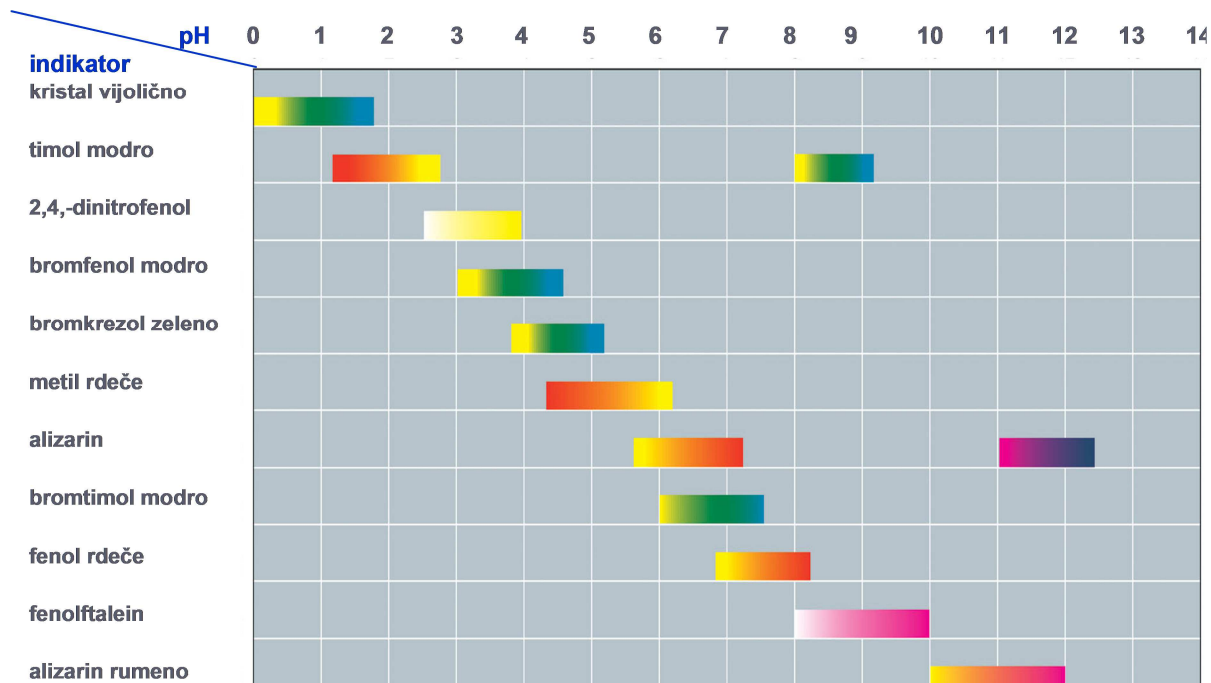
Pri titraciji moramo čim bolj natančno določiti ekvivalentno točko, zato:

- zelo natančno merimo prostornini kisline in baze, ki ju moramo zmešati, da dosežemo ekvivalentno točko (uporabimo pipete in birete, Slika št. 4.4)
- izberemo primeren indikator, s katerim ugotovimo, kdaj smo dosegli ekvivalentno točko (Slika št.4.5.)

Indikatorji so snovi, ki spremenijo barvo v ozkem območju pH in jih izberemo glede na pH ekvivalentne točke titracije. Idealno je, da je pK_a indikatorja enak pH ekvivalentne točke titracije. Indikatorji so običajno šibke kisline, ki v vodi disociirajo:



Ob spremembi pH se spremeni struktura indikatorja in posledično njegova barva. Spremembo barve opazimo, ko je ene oblike približno 10x več kot druge. Indikatorje dodajamo v majhnih kličinah, da ne bi porušili kislinsko – baznega ravnotežja, ker so sami šibke kisline.



Slika št. 4.5.: Barvni in pH prehodi različnih indikatorjev

(Vir: The McGraw-Hill Companies, Inc.)

Pri titraciji baze s kislino uporabimo npr. indikator metiloranž, ki je v bazični raztopini rumeno obarvan, ima barvni prehod pri pH med 3 in 5 ter je v kislem značilno čebulno obarvan.

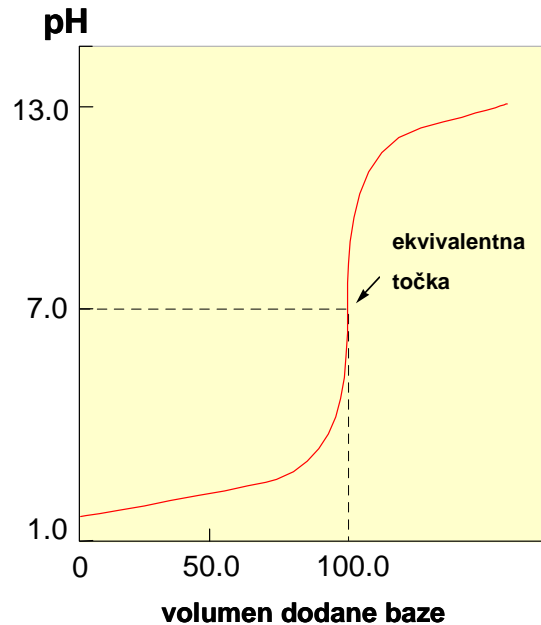
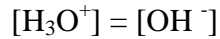
Pri titraciji kisline z bazo uporabimo npr. indikator fenolftalein, ki je v kislem brezbarven, ima barvni prehod v območju pH med 8 in 10 in je v bazičnem ciklamno obarvan.

V ekvivalentni točki titracije kislina – baza sta stehiometrijski količini kisline in baze enaki in zreagirata med seboj, kar pomeni, da je v ekvivalentni točki raztopina soli.

Pri titraciji močne kisline z močno bazo (Slika št. 4.6.) nastala sol ne hidrolizira, zato je v tem primeru v ekvivalentni točki edino pomembno ravnotežje ionizacija vode. Raztopina je zato v ekvivalentni točki nevtralna, pH je enak 7.

V ekvivalentni točki je:

$$n_{\text{kislina}} = n_{\text{baza}}$$

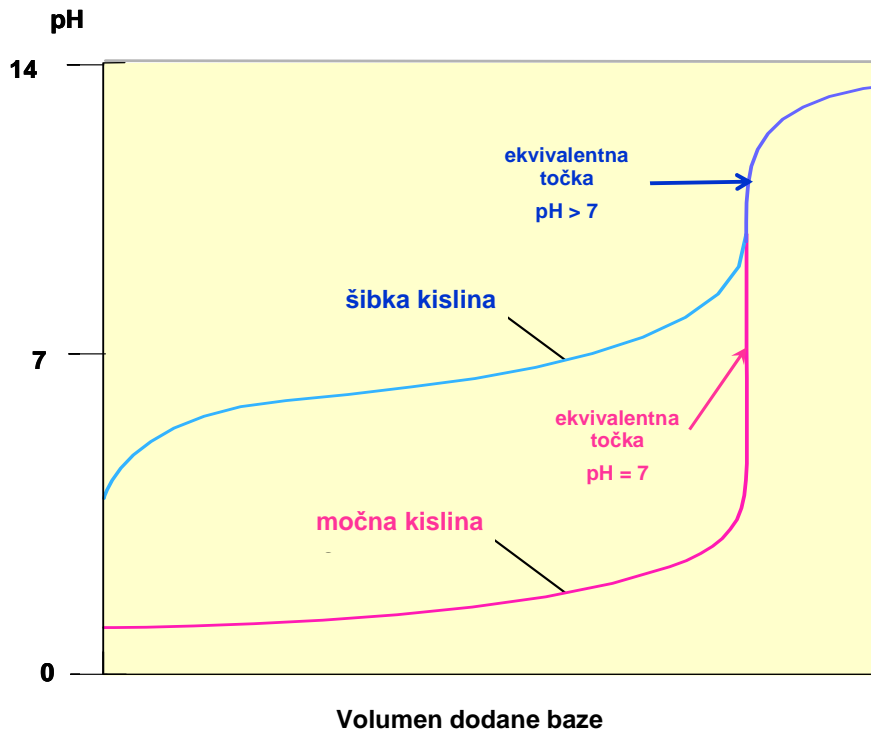


Slika št. 4.6.: Titracija močne kisline z močno bazo

Pri **titraciji šibke kisline z močno bazo** nastane sol, ki hidrolizira; raztopina je bazična ($\text{pH} > 7$). Razen na začetku in na koncu titracije sta kislina in baza v ravnotežju; pH se spreminja v skladu s Hendersen - Hasselbalchovo enačbo. V ekvivalentni točki, kjer sta koncentracija kisline in njene konjugirane baze enaki, je pH enak pK_a kisline.

Tudi pri **titraciji šibke baze z močno kislino** nastane sol, ki hidrolizira; raztopina je v tem primeru kislina ($\text{pH} < 7$).

Na Sliki št. 4.7. je prikazana primerjava med titracijskima krivuljama močna kislina – močna baza in šibka kislina – močna baza.



Slika št. 4.7.: Primerjava titracijskih krivulj močna kislina – močna baza in šibka kislina – močna baza

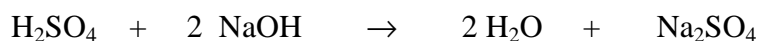
Ne glede na to, ali je kislina šibka ali močna pa pri nevtralizaciji enakega volumna šibke ali močne kisline, ki imata enako koncentracijo, vedno porabimo enako množino baze. Pravimo, da imata kislini enako **skupno kislost**.

Primer št. 4.6.: Titracija

Pri titraciji 20 ml raztopine natrijevega hidroksida (NaOH) porabimo 16,0 ml 0,125 M raztopine žveplove (VI) kisline (H_2SO_4). Izračunaj molarno koncentracijo raztopine natrijevega hidroksida!

Strategija izračuna:

1. Napišemo reakcijo nevtralizacije:



2. Iz enačbe razberemo, da je množina NaOH, ki jo titriramo, enaka dvakratniku množine H_2SO_4 , ki jo porabimo pri titraciji:

$$n(\text{NaOH}) = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

3. Število molov (n) izrazimo s pomočjo molarne koncentracije in volumna raztopine:

$$n(\text{NaOH}) = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

4. Iz zgornje enačbe izrazimo koncentracijo NaOH in jo izračunamo:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{2 \cdot 0,125 \text{ mol} \cdot 0,016 \text{ L}}{L \cdot 0,020 \text{ L}} = 0,2 \text{ mol/L}$$

Raztopina NaOH ima množinsko koncentracijo 0,2 mol/l.

4.8. Pufri

Na sliki št. 18 opazimo, da se pri titraciji kisline v bližini ekvivalentne točke pH hitro spremeni tudi pri majhnih dodanih količinah baze. Nasprotno pa se v območjih, kjer sta koncentracija šibke kisline in koncentracija soli približno enaki, pH ob dodatku baze le malo spremeni; to območje imenujemo pufersko območje.

Pufri so običajno raztopine zmesi šibkih kislin in soli teh kislin z močnimi bazami ali pa zmesi šibkih baz in soli teh baz z močnimi kislinami. Če raztopini pufra dodamo majhno količino baze ali kisline, se pH raztopine skoraj ne spremeni; pravimo, da se pufri "upirajo" spremembi pH.

Pufri imajo velik pomen v živih sistemih, kjer se večina metabolnih procesov odvija pri točno določenem pH. Vloga in funkcija proteinov je namreč odvisna od njihove strukture, ta pa od pH. Kislinski in bazični preostanki aminokislin, ki sestavljajo proteine, so sposobni izmenjevati protone z okolico, pri čemer se spremeni električni naboj spojine, ki lahko preide v novo obliko. Pogoje za potek metabolnih reakcij v organizmu zagotavljajo prav pufri; npr. pH krvi mora biti 7,4, slina deluje pri pH okoli 6,6, delovanje encimov v želodcu pa zahteva kisel medij s pH v območju 1,6 do 2,0.

Oglejmo si primer pufra, ki je sestavljen iz očetne kisline (CH_3COOH) in natrijevega acetata (CH_3COONa). Pri protolizi očetne kisline nastanejo acetatni ioni (CH_3COO^-) in oksonijevi ioni (H_3O^+), pri disociaciji soli (natrijevega acetata) v vodi pa natrijevi ioni (Na^+) in acetatni ioni (CH_3COO^-). V raztopini se torej vzpostavi ravnotežje:



pH raztopine puфра lahko zapišemo s Hendersen Hasselbalchovo enačbo:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

V primeru, ko sta koncentraciji acetatnih ionov in očetne kisline enaki, je pH raztopine enak pKa očetne kisline (log 1 je namreč enak 0).

Če raztopini dodamo nekaj močne kisline, se sistem izogne povečanju koncentracije oksonijevih ionov tako, da se ravnotežje pomakne v levo. Dodani H^+ ioni (ki nastanejo ob popolni disociaciji močne kisline) reagirajo z CH_3COO^- ioni, kar pomeni, da reakcija poteče v levo. Sprememba koncentracije H_3O^+ bi bila večja, če bi močno kislino dodali vodi.

V primeru, da acetatnemu pufru dodamo močno bazo NaOH (v vodi popolnoma disociira na Na^+ ione in OH^- ione), se ravnotežje pomakne v desno.

Majhne spremembe v koncentraciji H_3O^+ se odražajo v zelo majhnih spremembah pH tudi zato, ker je pH logaritem koncentracije H_3O^+ . Sprememba koncentracije od 1 do 1.000.000 se na logaritemski skali namreč kaže v spremembi od 0 do 6. Pri majhni spremembi $[H_3O^+]$ bo torej sprememba pH zanemarljivo majhna.

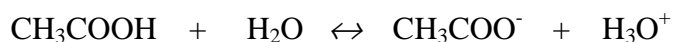
Primer št. 4.7.: pH puфра

Izračunaj pH 0,1 M acetatnega puфра, ki je sestavljen iz 2 ml natrijevega acetata (CH_3COONa) in 16 ml očetne kisline (CH_3COOH).

$$K_a(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Strategija izračuna:

1. V pufrski raztopini so acetatni ioni in očetna kislina v ravnotežju.



2. pH izračunamo po Hendersen Hasselbalchovi enačbi:

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

3. V zgornji enačbi upoštevamo, da je $[A^-] = \frac{n_{A^-}}{V_{raztopina}}$ in $[HA] = \frac{n_{HA}}{V_{raztopina}}$

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = -\log K_a + \log \frac{n_{A^-} \cdot V_r}{V_r \cdot n_{HA}} = -\log K_a + \log \frac{c_{A^-} \cdot V_{A^-}}{c_{HA} \cdot V_{HA}} = \\ &= -\log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0,1M \cdot 0,002L}{0,1M \cdot 0,016L} = 3,84 \end{aligned}$$

Podatka o volumnu raztopine (oziroma gostot raztopin) ne potrebujemo, ker se pri računanju V_r pokrajšajo (glej račun).

pH pufru je 3,84.

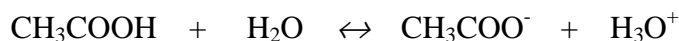
Primer št. 4.8.: pH pufru po dodatku močne kisline – primer A

Izračunaj pH raztopine, ki nastane, če k 0,1 M acetatnemu pufru, ki je sestavljen iz 2 ml natrijevega acetata (CH_3COONa) in 16 ml očetne kisline (CH_3COOH), dodamo 2 ml 0,1 M HCl.

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Strategija izračuna:

1. Pred dodatkom HCl je bilo v pufrski raztopini naslednje ravnotežje



2. Dodamo HCl, ki je močna kislina, zato v vodni raztopini popolnoma disociira na Cl^- in H^+ ione. H^+ reagirajo z acetatnimi ioni in ravnotežje se pomakne v levo.

3. Izračunamo množine acetatnih ionov in očetne kisline v vzpostavljenem ravnotežju.

$$\begin{aligned} n_{\text{A}^-}(\text{po dodatku HCl}) &= n_{\text{A}^-}(\text{pred dodatkom HCl}) - n_{\text{HCl}} = \\ &= 0,1\text{mol/L} \cdot 0,002\text{L} - 0,1\text{mol/L} \cdot 0,002\text{L} = 0 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{HA}}(\text{po dodatku HCl}) &= n_{\text{HA}}(\text{pred dodatkom HCl}) + n_{\text{HCl}} = \\ &= 0,1\text{mol/L} \cdot 0,016\text{L} + 0,1\text{mol/L} \cdot 0,002\text{L} = 0,0018 \text{ mol} \end{aligned}$$

4. Vidimo, da je bila množina dodanih H^+ ionov (ki so nastali zaradi popolne disociacije dodane HCl) enaka množini acetatnih ionov v prvotni raztopini. Zato je po dodatku stanje v raztopini enako, kot če bi imeli samo raztopino očetne kisline.

5. Najprej izračunamo koncentracijo očetne kisline v nastali raztopini. Predpostavimo aditivnost raztopin (volumen nastale raztopine je enak vsoti volumnov raztopin, ki jih zmešamo – predpostavimo, da so gostote raztopin enake).

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n_{\text{po dodatku HCl}}}{V_{\text{nastala raztopina}}} = \frac{0,0018\text{mol}}{0,020\text{L}} = 0,09\text{mol/L}$$

6. Izračunamo pH po naslednji formuli:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,09} = 2,89$$

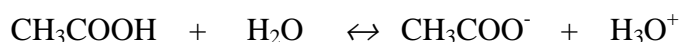
Primer št. 4.9.: pH pufra po dodatku močne kisline – primer B

Izračunaj pH raztopine, ki nastane, če k 0,05 M acetatnemu puftru, ki je sestavljen iz 2 ml natrijevega acetata (CH₃COONa) in 16 ml očetne kisline (CH₃COOH), dodamo 2 ml 0,1 M HCl.

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Strategija izračuna:

1. Pred dodatkom HCl je bilo v puferski raztopini naslednje ravnotežje



2. Dodamo HCl, ki je močna kislina, zato v vodni raztopini popolnoma disociira na Cl⁻ in H⁺ ione. H⁺ reagirajo z acetatnimi ioni in ravnotežje se pomakne v levo.

3. Izračunamo množine acetatnih ionov in očetne kisline v vzpostavljenem ravnotežju.

$$\begin{aligned} n_{\text{A-(po dodatku HCl)}} &= n_{\text{A-(pred dodatkom HCl)}} - n_{\text{HCl}} = \\ &= 0,05 \cdot 1 \text{ mol/L} \cdot 0,002 \text{ L} - 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,002 \text{ L} = -0,0001 \text{ mol} \end{aligned}$$

4. Negativni predznak nam pove, da je množina dodanih H⁺ ionov (ki so nastali zaradi popolne disociacije dodane HCl) večja od množine acetatnih ionov v prvotni raztopini. Ti ioni ostanejo v raztopini in so pokazatelj pH.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ (v nastali raztopini)} = 0,0001 \text{ mol}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ v nastali raztopini}}}{V_{\text{ nastale raztopine}}} = \frac{0,0001 \text{ mol}}{0,020 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,3$$

pH po dodatku je 2,3.

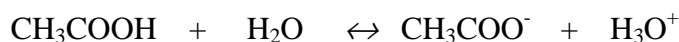
Primer št. 4.10.: pH pufra po dodatku močne kisline – primer C

Izračunaj spremembo pH raztopine, ki nastane, če k 0,05 M acetatnemu puftru, ki je sestavljen iz 6 ml natrijevega acetata (CH₃COONa) in 12 ml očetne kisline (CH₃COOH), dodamo 2 ml 0,1 M HCl.

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Strategija izračuna:

1. V puferski raztopini so acetatni ioni in očetna kislina v ravnotežju.



2. pH izračunamo po Hendersen Hasselbalchovi enačbi:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = -\log K_a + \log \frac{n_{A^-} V_r}{V_r \cdot n_{HA}} = -\log K_a + \log \frac{c_{A^-} V_{A^-}}{c_{HA} V_{HA}} =$$

$$= -\log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0,05M \cdot 0,012L}{0,05M \cdot 0,006L} = 4,446$$

2. Dodamo HCl, ki je močna kislina, zato v vodni raztopini popolnoma disociira na Cl⁻ in H⁺ ione. H⁺ reagirajo z acetatnimi ioni in ravnotežje se pomakne v levo.

3. Izračunamo množine acetatnih ionov in očetne kisline v vzpostavljenem ravnotežju.

$$n_{A^-}(\text{po dodatku HCl}) = n_{A^-}(\text{pred dodatkom HCl}) - n_{HCl} =$$

$$= 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,06L - 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,002L = 0,0028 \text{ mol}$$

$$n_{HA}(\text{po dodatku HCl}) = n_{HA}(\text{pred dodatkom HCl}) + n_{HCl} =$$

$$= 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,012L + 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,002L = 0,0008 \text{ mol}$$

4. Vidimo, da sta množini acetatnih ionov in očetne kisline po dodatku HCl večji od 0. pH izračunamo po Hendersen-Hasselbalchovi enačbu.

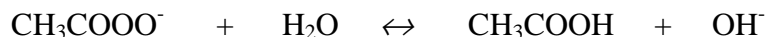
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = -\log K_a + \log \frac{n_{A^-} V_r}{V_r \cdot n_{HA}} = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0,0028}{0,0008} = 4,203$$

Primer št. 4.11.: pH raztopine po dodatku HCl raztopini soli šibke kisline

Izračunaj spremembo pH raztopine, če k 18 ml 0,2 M natrijevega acetata (CH₃COONa) dodamo 2 ml 0,1M HCl.

Strategija izračuna:

1. V raztopini natrijev acetat popolnoma hidrolizira v acetatne ione in Na⁺ ione. Acetatni ioni se v raztopini obnašajo kot šibka baza. Vzpostavi se ravnotežje:



2. pH raztopine izračunamo po naslednji formuli

$$pH_1 = -\log[H_3O^+] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c} = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,2} = 9,02$$

3. Po dodatki HCl nastali H⁺ ioni reagirajo z acetatnimi ioni, ravnotežje se premakne v desno. Množina acetatnih ionov v raztopni se zmanjša, nastanejo molekule očetne kisline:

$$n_{A^-}(\text{po dodatku HCl}) = n_{A^-}(\text{pred dodatkom HCl}) - n_{HCl} =$$

$$= 0,2 \text{ mol/L} \cdot 0,018L - 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,002L = 0,0034 \text{ mol}$$

$$n_{HA}(\text{po dodatku HCl}) = n_{HCl} =$$

$$= 0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,002L = 0,0002 \text{ mol}$$

4. pH izračunamo po Hendersen-Hasselbalchovi enačbi.

$$pH_2 = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = -\log K_a + \log \frac{n_{A^-} \cdot V_r}{V_r \cdot n_{HA}} = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0,0034}{0,0002} = 5,98$$

5. Izračunamo spremembo pH:

$$\Delta pH = pH_1 - pH_2 = 9,02 - 5,98 = 3,04$$

pH se spremeni za 3,04.

4.9. Naloge

- 4.1. Izračunaj konstanto K_a 0,01 M CH_3COOH ! Stopnja protolize je 0,042.
- 4.2. Izračunaj množinsko koncentracijo H_3O^+ ionov v 0,08 M HNO_2 , če je K_a $4,5 \cdot 10^{-4}$!
- 4.3. Izračunaj koncentracijo amonijevih ionov v raztopini, ki jo dobiš, če zmešaš 1,0 liter 0,1 M NH_3 in 1,0 liter 0,02 M NaOH . Predpostavi aditivnost prostornin.
 $K_b(\text{NH}_3) = 1,74 \cdot 10^{-5}$
- 4.4. Izračunaj pH 0,1 M NaOH !
- 4.5. Izračunaj množinsko koncentracijo raztopine CH_3COOH , če je pH raztopine 3,38 in stopnja disociacije 0,042!
- 4.6. 100,00 ml raztopine s pH 2,40 dodaš 200,0 ml raztopine s pH 0,90. Izračunaj pH dobljene raztopine. Predpostavi aditivnost prostornin in popolno disociacijo!
- 4.7. Izračunaj stopnjo protolize 0,1 M HCOOH , če je $K_a(\text{HCOOH}) = 2,14 \cdot 10^{-4}$!
- 4.8. Izračunaj pH 0,01 M CH_3COOH , če je stopnja protolize 4,2 %!
- 4.9. V enem litru je $3,0 \cdot 10^{20}$ hidroksidnih ionov. Izračunaj pH raztopine!

5. Določanje koncentracije analita z metodo umeritvene krivulje

Metode, ki jih uporabljamo za določanje koncentracije analita, so večinoma relativne, zato koncentracijo določamo z umerjanjem. Ena od najpogostejših metod umerjanja je metoda umeritvene krivulje, ki jo dobimo tako, da pripravimo standardne raztopine z znanimi koncentracijami določenega analita in slepi preizkus (slepo probo). Koncentracije analita v standardnih raztopinah morajo biti v koncentracijskem območju, kjer je odziv instrumenta linearen (linearno območje določanja). Slep preizkus pripravimo tako, da vsebuje raztopina vse komponente, ki so prisotne v standardnih raztopinah, razen določenega analita. Pripravljenim standardnim raztopinam izmerimo odziv z instrumentom (npr. absorbanco s spektrofotometrom), s slepim preizkusom pa instrument umerimo – od dobljenega signala za standardno raztopino oziroma vzorca odštejemo vrednost, dobljeno za slepi preizkus.

Za premico, ki jo dobimo z metodo umeritvene krivulje je značilno, da je vsota odklonov posameznih točk od nje manjša od katerekoli druge možne premice.

Enačba premice je naslednja:

$$y = a + b \cdot x$$

- x in y: koordinati posamezne točke na premici
- a: odsek na ordinatni osi (vrednost slepega preizkusa – slepe probe)
- b: naklon premice (pri regresijski premici ga imenujemo tudi regresijski koeficient)

Vzorec pred meritvijo pripravimo in ustrezno razredčimo, tako da je koncentracija vzorca v koncentracijskem območju, za katerega smo pripravili umeritveno krivuljo. Izmerimo signal za vzorec in iz grafa odčitamo koncentracijo analiza v vzorcu, ali pa jo določimo računsko. Pri tem upoštevamo redčenje vzorca.

5.1. Spektrofotometrično določanje analita

Koncentracije analitov v raztopinah lahko določamo na podlagi absorpcije svetlobe v raztopini. Če vemo, kateri del spektra absorbirajo iskani elementi (pri kateri valovni dolžini je maksimum absorpcije), lahko iz količine absorbirane svetlobe ugotovimo njihovo koncentracijo v raztopini.

Pri metodi umeritvene krivulje, kjer uporabljamo meritev absorpcije, moramo instrument najprej umeriti. Ogleдали si bomo umeritev dvožarkovnega spektrofotometra, ki ga uporabljamo na vajah.

Umeritev izvajamo tako, da izberemo valovno dolžino z ustreznim filtrom, obe kiveti napolnimo s slepo probo in umerimo instrument na 0 oziroma na 100 % T. Meritev izvajamo tako, da v referenčni kiveti pustimo slepo probo, vzorčno kiveto pa napolnimo s standardno raztopino ali z vzorcem in izmerimo absorbanco. Sprememba v absorbanci je premosorazmerna spremembi v prepustnosti svetlobe v vzorčni kiveti.

Primer št. 5.1.: Kvantitativno določanje proteinov v serumu

Proteine v vzorcu kvantitativno določimo z biuretsko reakcijo, ki je specifična za peptidno vez. Kot reagent uporabimo bakrov sulfat (CuSO_4), ki ga dodamo alkalni raztopini proteinskega vzorca. Med Cu^{2+} ioni reagenta in štirimi dušikovimi atomi iz peptidnih vezi proteina se tvori kompleks, ki daje značilno modro vijolično obarvanje z maksimumom absorpcije pri 540 nm. Koncentracija proteinov je sorazmerna z intenziteto barve raztopine, kar določimo spektrofotometrično z merjenjem absorbance po reakciji.

Priprava standardnih raztopin in slepega preizkusa za umeritveno krivuljo

Najprej pripravimo osnovno proteinsko raztopino s koncentracijo 10 mg/mL BSA (goveji serumski albumin).

Pripravimo standardne proteinske raztopine s koncentracijami 1, 2, 4, 6, 8 in 10 mg/mL iz osnovne proteinske raztopine in PBS (fosfatnega pufru z dodatkom NaCl). Kot slepi preizkus uporabimo PBS. Predpostavljamo, da je gostota raztopin enaka.

Priprava standardnih proteinskih raztopin:

Točke na umeritveni krivulji	standardna proteinska raztopina c [mg/mL]	osnovna prot. razt c=10 mg/mL V [mL]	PBS V [mL]
1	1	1	9
2	2	2	8
3	4	4	6
4	6	6	4
5	8	8	2
6	10	10	0

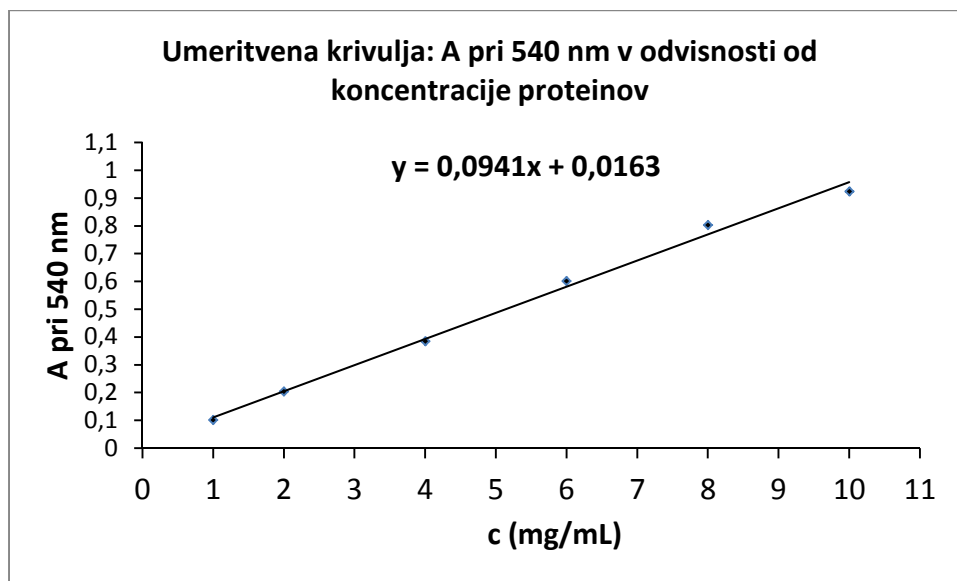
Priprava vzorcev

Vzorci seruma razredčimo v razmerju 1:10 s PBS.

Izvedba reakcije in priprava umeritvene krivulje

Izvedemo biuretsko reakcijo za slepi preizkus, standardne raztopine in vzorec. S slepo probo spektrofotometer najprej umerimo in izmerimo absorbance standardnih raztopin in vzorca pri 540 nm.

Iz podatkov za absorbance standardnih raztopin narišemo umeritveno krivuljo: A_{540} v odvisnosti od koncentracije BSA v standardni raztopini. Premico narišemo med točkami na grafu oziroma v programu Excell uporabimo funkcijo "trend line" (linearno), ki nariše premico, ki ustreza linearni regresiji in napiše enačbo. Iz grafa odčitamo koncentracijo proteinov oziroma jo izračunamo iz enačbe. Pri tem upoštevamo, da je bil vzorec seruma redčen 1:10.



Slika št. 5.1.: Umeritvena krivulja za biuretsko reakcijo

Vzorec seruma, ki smo ga redčili 1:10 in smo zanj pri biuretski reakciji dobili $A_{540} = 0,5$, ima glede na umeritveno krivuljo koncentracijo 5,14 mg/mL. Za določitev proteinov v serumu moramo koncentracijo, dobljeno iz umeritvene krivulje pomnožiti z 10, ker smo analizirali vzorec seruma, ki je bil redčen 1:10. Koncentracija proteinov v serumu je torej 51,4 mg/mL.

6. Primerjava metod z numeričnimi meritvami

Pri merjenju kateregakoli parametra je potrebno pred vsako uporabo nove metode le-to primerjati z uveljavljeno (standardno) in ugotoviti, ali sta metodi skladni. Zanima nas, kakšne so individualne razlike med meritvama z različnima metodama, kakšno je povprečje individualnih razlik in kako se individualne razlike sipajo okrog omenjenega povprečja. Pri tem uporabljamo grafične metode in preproste izračune; ob tem ne smemo pozabiti na testiranje ponovljivosti metod. Preden metode primerjamo, moramo namreč preveriti, ali je njihova ponovljivost ustrezna.

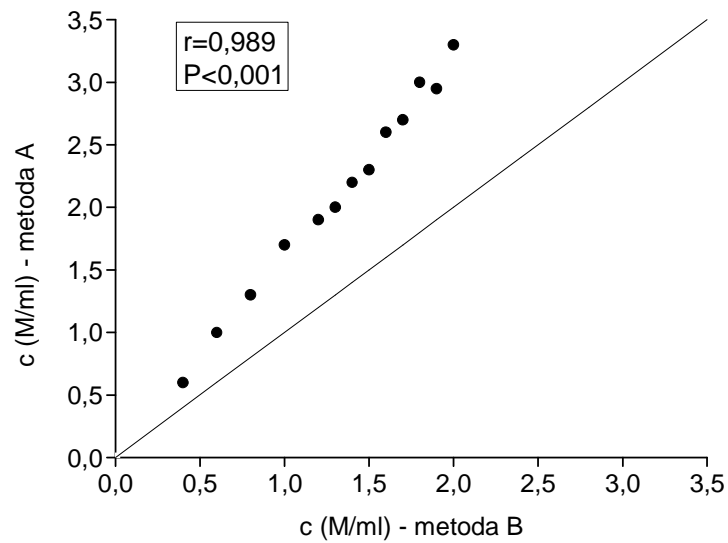
6.1. Napačno uporabljene metode

V literaturi večkrat zasledimo, da avtorji za ugotavljanje ujemanja med metodami uporabljajo napačne statistične metode kot so npr. parni t-test ali korelacijski koeficient.

Pri parnem t-testu preverjamo ničelno hipotezo, ki predpostavlja, da ni razlike med skupinama. V primeru, ko so parne razlike (razlike med meritvama istega vzorca z različnima metodama) velike (kar nakazuje na neenakost med metodama), a so po naključju enakomerno razporejene okrog ničle, dobimo z uporabo t-testa statistično neznačilen rezultat. Iz tega lahko zaključimo le, da v povprečju med metodama ni razlik, ne moremo pa trditi, da sta metodi skladni. Pomembna je namreč razlika med parnimi meritvami.

Korelacija je statistična metoda, ki podaja informacijo o povezavi med dvema številskima spremenljivkama. Pearsonov korelacijski koeficient, pri katerem primerjamo originalne številske rezultate, je merilo za linearno povezanost med dvema številskima spremenljivkama. Spearmanov koeficient korelacije rangov pa predstavlja monotono povezanost med spremenljivkama, ker ne primerjamo originalnih spremenljivk, ampak njihove range.

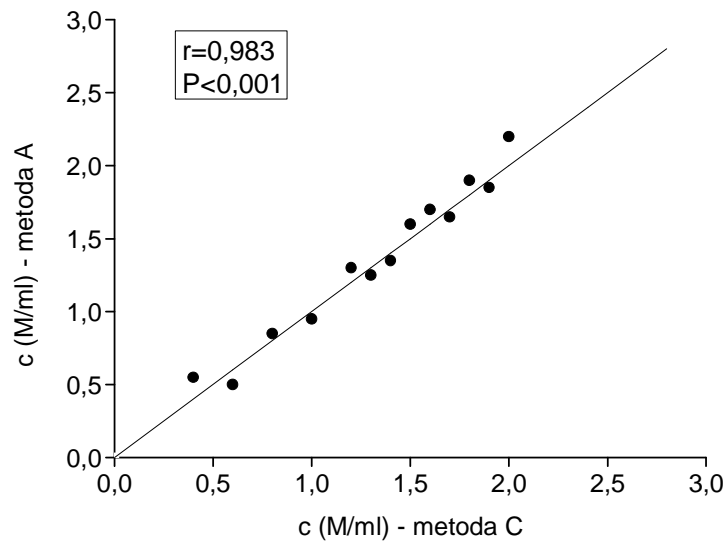
V primeru, da bi primerjali številske rezultate meritev z dvema metodama, bi bil korelacijski koeficient torej le merilo za linearno odvisnost med meritvami, pridobljenimi z dvema različnima metodama. Grafično to pomeni, da nam korelacijski koeficient pove, kako blizu ravni črti so točke v razsevnem grafu. Korelacijski koeficient med meritvami dveh metod je lahko visok, čeprav se metodi ne ujemata. Na Sliki 6.1. so grafično prikazane meritve z metodo A v odvisnosti od metode B. Izračunan Pearsonov korelacijski koeficient je visok ($r = 0,989$; $P < 0,001$), vendar točke ne ležijo blizu premici enakosti (črti pod kotom 45°), kar pomeni, da se metodi ne ujemata.



Slika št. 6.1.: Razsevni graf s premico ujemanja za meritve z metodama, ki sta v visoki korelaciji, a se ne ujemata

Pri preverjanju ujemanja metod oziroma skladnosti meritev nas namreč zanima, kako blizu so točke v razsevnom grafu premici enakosti, to je črti pod kotom 45 °. Slika 6.2. prikazuje meritve z metodama A in C, ki se ujemata, saj so točke v razsevnom grafu blizu premici enakosti. Posledično je tudi korelacija med metodama A in C statistično značilna ($r=0,983$; $P<0,001$).

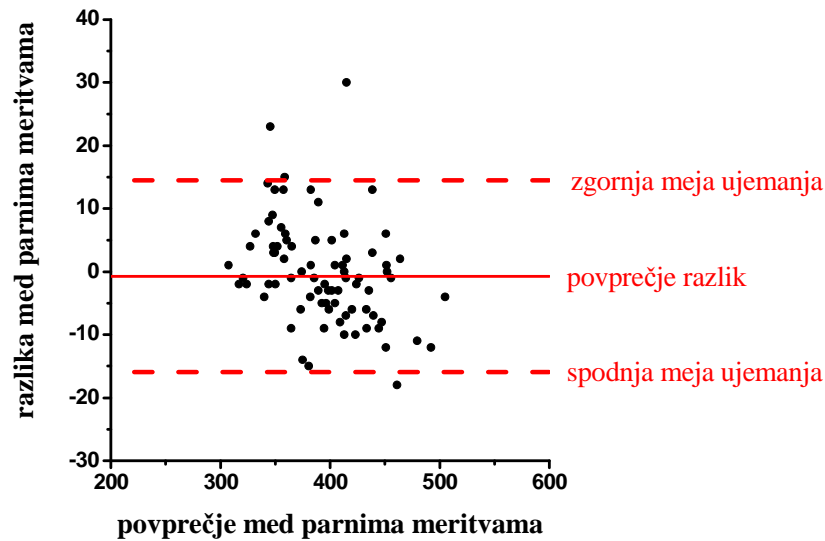
V primeru, da se metodi med seboj ujemata, je korelacijski koeficient med meritvami visok, ne drži pa, da če je korelacijski koeficient med meritvami visok, da se potem ujemata tudi metodi.



Slika št. 6.2.: Razsevni graf s premico ujemanja za meritve z metodama, ki sta v visoki korelaciji in se med seboj ujemata

6.2. Bland – Altmanov način ugotavljanja ujemanja med metodami

Pri primerjavi metod pogosto uporabljamo absolutne razsevne grafe, ki jih imenujemo tudi Bland-Altmanovi grafi. Za vsako meritev z dvema metoda so izračunane razlike in te razlike prikazane v odvisnosti od povprečja meritev z obema metodama. Povprečna vrednost teh razlik (d) je merilo za povprečno napako med metodama. Če je ta vrednost blizu ničle, to pomeni da se metodi ujemata glede na povprečje (ni prisotne sistematične napake), ne pomeni pa to, da se metodi ujemata tudi na podlagi individualnih meritev. Za ugotavljanje ujemanja parnih meritev moramo določiti meje ujemanja. Zgornjo in spodnjo mejo ujemanja izračunamo kot $d \pm 2s_{diff}$, pri čemer je d srednja vrednost razlik za vse parne meritve (povprečna razlika) in s_{diff} standardna deviacija razlik; $2 s_{diff}$ imenujemo tudi "British Standard Institution repeatability / reproducibility coefficient" in določa maksimalno razliko, ki se lahko pojavi med dvema parnima meritvama. Pričakujemo, da bo 95 % absolutnih razlik med parnimi meritvami ležalo v mejah omenjenega koeficienta, če se metodi ujemata. Lahko rečemo tudi, da je omenjeni koeficient tista vrednost, znotraj katere pričakujemo, da bo ležalo 95% razlik parnih meritev. V kolikor ni sistematične razlike med metodama, bodo točke v grafu enakomerno razporejene nad in pod črto, ki ustreza ničelni razliki med metodama (Slika 6.3.).



Slika št. 6.3.: Bland – Altmanov graf

Poleg mej ujemanja, ki jih izračunamo, je potrebno upoštevati tudi klinični vidik dopustnih razlik, kar bo predstavljeno v nadaljevanju na primeru ujemanja metod za merjenje krvnega tlaka pri psih.

6.3. Predstavitev kliničnega problema

Za meritve krvnega tlaka je kot "zlati standard" uveljavljena invazivna metoda merjenja arterijskega krvnega tlaka. Zaradi njene tehnično zahtevne izvedbe in invazivnosti, pa so v klinični praksi malih živali široko uporabljane oscilometrične metode za merjenje krvnega tlaka. V nadaljevanju bo predstavljeno ugotavljanje ujemanja merjenja krvnega tlaka z invazivno metodo in z visoko natančno oscilometrično metodo (Memo diagnostics Pro, S+B MedVet GmbH, Babenhausen, Germany) pri anesteziranih psih.

Najprej za vsako meritev sistoličnega arterijskega tlaka (SAP), diastoličnega arterijskega tlaka (DAP) in srednjega arterijskega tlaka (MAP) izračunamo razlike med parnimi meritvami, dobljenimi z obema navedenima metodama. Pri ugotavljanju ujemanja med metodama uporabimo Bland – Altmanovo metodo, ki je predstavljena v poglavju 6.2. Pri našem vrednotenju razlika med meritvama predstavlja razliko, dobljeno med oscilometrično in invazivno metodo.

Poleg mej ujemanja ($d \pm 2SD$) razlike preverimo tudi s kliničnega vidika, pri čemer smo upoštevamo kriterije, ki jih je določil ameriški kolegij za veterinarsko interno medicino (American College of Veterinary Internal Medicine; ACVIM):

- povprečna razlika med parnima meritvama za SAP in DAP je manjša od ± 10 mmHg
- 50 % vseh meritev za SAP in DAP mora biti znotraj meje neskladnosti pri 10 mmHg referenčne metode
- 80 % vseh meritev za SAP in DAP mora biti znotraj meje neskladnosti pri 20 mmHg referenčne metode.

6.4. Primerjava metod za merjenje krvnega tlaka pri psih

V tabeli 6.4. je prikazano ujemanje razlik s kriteriji ACVIM. Več kot 80% meritev DAP in MAP z oscilometrično metodo je znotraj 20 mmHg glede na invazivno metodo. Meritve za MAP in DAP ustrezajo tudi kriteriju, da je več kot 50% meritev znotraj meje neskladnosti pri 10 mmHg, medtem ko meritve SAP ne ustrezajo temu kriteriju.

Parameter	razlika (mm Hg) [†]	meje ujemanja (mmHg)	$\leq \pm 10$ mmHg (%) [‡]	$\leq \pm 20$ mmHg (%) [‡]
ACVIM kriteriji [*]	$< \pm 10$	niso določene	≥ 50	≥ 80
HDO - invazivna (SAP)	7.4	- 24.8 to 39.5	36	70
HDO - invazivna (DAP)	- 6.6	- 28.3 to 15.2	52	87
HDO - invazivna (MAP)	- 0.5	-20.7 to 19.8	67	95

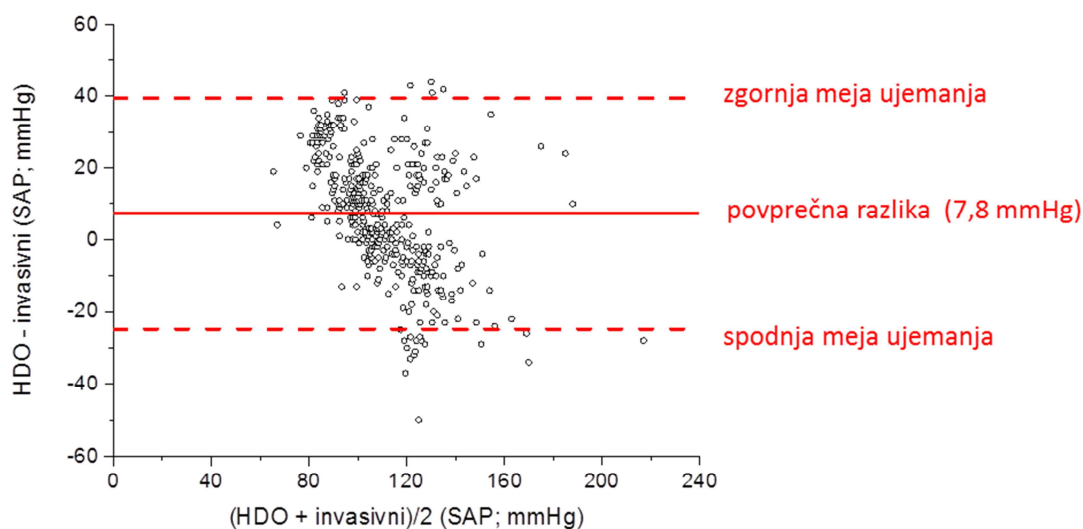
Legenda:

^{*} ACVIM (American College of Veterinary Internal Medicine) kriteriji za vrednosti sistoličnega in diastoličnega tlaka (Brown et al. 2007); poudarjene vrednosti se ujemajo z ACVIM kriteriji

[†] razlika: povprečna razlika med meritvami: (HDO – invazivni tlak)

[‡] delež meritev s HDO (sistolični arterijski tlak (SAP), diastolični arterijski tlak (DAP), srednji arterijski tlak (MAP)), ki so znotraj intervala ± 10 mmHg oziroma ± 20 mmHg glede na ustrezno meritev, dobljeno z invazivno metodo

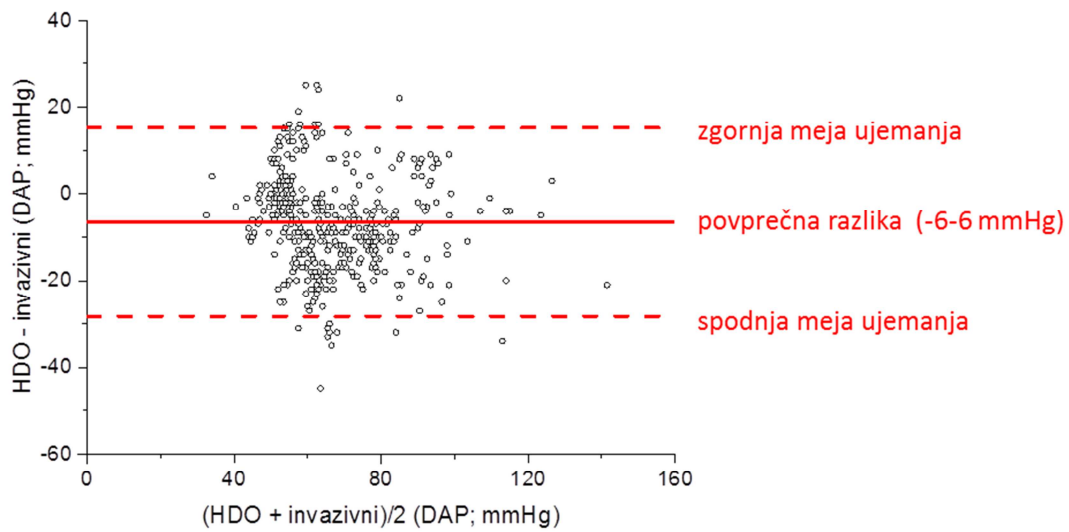
Tabela 6.4.: Tabela ujemanja HDO metode in invazivne metode za merjenje arterijskega krvnega tlaka



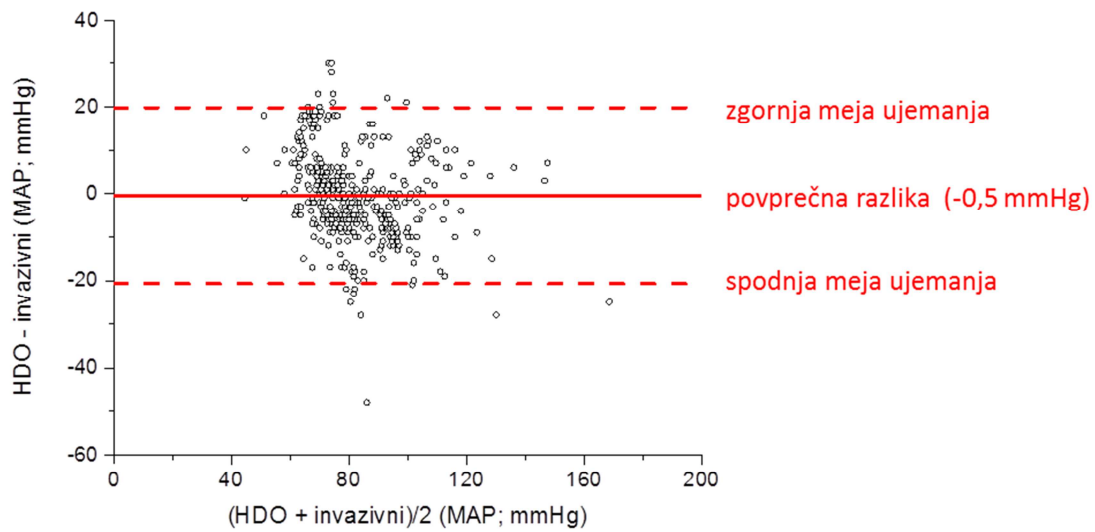
Slika št. 6.5.: Bland – Altmanov graf ujemanja merjenja SAP s HDO in invazivno metodo

Povprečne razlike med metodama sicer ustrezajo ACVIM kriterijem, vendar iz Bland – Altmanovega grafa (Slika št. 6.5.) razberemo, da so meritve SAP z oscilometrično metodo v povprečju višje od meritev z invazivno metodo (povprečna razlika je +7,4 mmHg). Poleg tega lahko opazimo tudi, da so razlike med meritvami večje v primeru merjenja nižjih SAP, kar kaže na sistematično napako med primerjanima metodama. Več o primerjavi metod za merjenje tlakov si lahko preberete v člankih (Deflandre in Hellebrekers, 2008; Domanjko-Petrič s sod., 2011; Seliškar s sod., 2013).

Meritve DAP z oscilometrično metodo so podcenjene glede na meritve z referenčno, invazivno metodo (povprečna razlika je -6,6 mmHg) (Slika 6.6.). Razlike med MAP, izmerjenim z oscilometrično metodo in invazivno metodo pa se enakomerno sipljejo okrog ničelne razlike med metodama (Slika 6.7.), povprečna razlika med metodama pa je majhna (-0,5 mmHg).



Slika št. 6.6.: Bland – Altmanov graf ujemanja merjenja DAP s HDO in invazivno metodo



Slika št. 6.7.: Bland – Altmanov graf ujemanja merjenja MAP s HDO in invazivno metodo

7. Diagnostično vrednotenje testov

Rezultat testa lahko uporabimo kot diagnostično merilo za potrditev bolezni pri bolni ali njeno izključitev pri zdravi živali. Vsaka žival je torej lahko bolna (pozitivna) ali zdrava (negativna). V primeru, ko diagnostični test temelji na numeričnih meritvah, se lahko odločimo, ali je verjetno, da bo žival bolna, če bodo numerične meritve pod ali nad določeno vrednostjo. V ta namen moramo poznati karakteristike diagnostičnega testa:

- občutljivost, ki nam pove, kako učinkovit je test pri ugotavljanju bolnih živali
- specifičnost, ki nam pove, kako učinkovit je test pri ugotavljanju zdravih živali

Pri diagnostičnem vrednotenju testov uporabimo analizo ROC (receiver operating characteristics), ki temelji na kompletni tabeli 2x2. V predstavljenem poglavju bomo obravnavali osnovne diagnostične parametre in primer njihovega izračuna na podlagi kliničnega primera. Več o tej tematiki lahko preberete v poglavju "Additional techniques" v knjigi Statistics for Veterinary and Animal Sciences (Petrie A. in Watson P., 2013).

7.1. Kompletna 2x2 tabela in izračun diagnostičnih parametrov

Kot "zlati standard" za diagnozo bolezni se lahko uporabi informacije različnih analiz kot so klinični pregled živali, laboratorijske analize in podobno. Žival torej opredelimo kot bolno (D+; pozitivna diagnoza) ali zdravo (D-; negativna diagnoza). Test, katerega diagnostično značilnost želimo ovrednotiti, pa nam poda pozitiven (T+) ali negativen (T-) rezultat glede na različno postavljene mejne vrednosti med setom pozitivnih in negativnih rezultatov testa. Tako pri zdravi kot pri bolni živali je mogoč pozitiven ali negativen rezultat testa, zato lahko glede na diagnozo in rezultat testa rezultate razdelimo v štiri kategorije:

- DP = dejansko pozitivni
(bolne živali (D+) s pozitivnim rezultatom testa (T+))
- DN = dejansko negativni
(zdrave živali (D-) z negativnim rezultatom testa (T-))
- LN = lažno negativni
(bolne živali (D+) z negativnim rezultatom testa (T-))

LP = lažno pozitivni
(zdrave živali (D-) s pozitivnim rezultatom testa (T+))

S pomočjo razvrstitve rezultatov testa v kompletno tabelo 2x2 (Slika 28) izračunamo specifičnost in občutljivost diagnostičnega testa.

Test	diagnoza		
	D+	D-	
T+	DP	LP	DP + LP
T-	LN	DN	LN + DN
	DP + LN	LP + DN	

Tabela 7.1.: Kompletna tabela 2x2 za izračun diagnostičnih parametrov testa

Občutljivost testa nam pove, kako učinkovit je test pri ugotavljanju bolnih živali. Izračunamo jo kot razmerje med številom bolnih živali s pozitivnim rezultatom testa (številno dejansko pozitivnih rezultatov v testu; DP) in številom vseh bolnih živali (vsota dejansko pozitivnih rezultatov testa (DP) in lažno negativnih rezultatov testa (LN)) . Predstavlja torej delež bolnih živali, ki jih s testom odkrijemo kot pozitivne.

$$\text{občutljivost} = \frac{DP}{DP + LN}$$

Specifičnost testa nam pove, kako učinkovit je test pri ugotavljanju zdravih živali. Izračunamo jo kot razmerje med številom zdravih živali z negativnim rezultatom testa (številno dejansko negativnih rezultatov v testu; DN) in številom vseh zdravih živali (vsota dejansko negativnih rezultatov testa (DN) in lažno pozitivnih rezultatov testa (LP)) . Predstavlja torej delež zdravih živali, ki jih s testom odkrijemo kot negativne.

$$\text{specifičnost} = \frac{DN}{DN + LP}$$

Zanesljivost testa je definirana kot povprečje med občutljivostjo in specifičnostjo testa.

Uporabnost diagnostičnega testa označimo z "likelihood ratio" (LR). LR za pozitivni rezultat testa (LR+) nam pove, kolikokrat bolj verjetno je, da bo imela v testu pozitiven rezultat bolna kot zdrava žival. Omenjeni parameter je lahko v veliko pomoč kliniku pri postavljanju diagnoze. Na primer, če je $LR+ = 5$, to pomeni, da je petkrat bolj verjetno, da bo pozitiven rezultat testa prisoten pri bolni kot pri zdravi živali. Če je LR+ enak 1, to pomeni, da je enako verjetno, da bo pozitiven rezultat testa pri zdravi ali pri bolni živali, torej je tak test neuporaben. Visoki LR+ pri vrednostih nad 10 nakazujejo, da je na podlagi testa mogoče potrditi bolezen, medtem kot vrednosti pod 0,1 povedo, da lahko bolezen ovržemo. Prav tako kot LR za pozitivni rezultat testa (LR+), lahko izračunamo tudi LR za negativni rezultat testa (LR-), ki nam pove, kolikokrat bolj verjeten je negativni rezultat testa pri zdravi kot pri bolni živali. Oba omenjena parametra uporabnosti diagnostičnega testa (LR+ in LR-) lahko izračunamo iz osnovnih diagnostičnih parametrov, to je občutljivosti in specifičnosti, pri čemer vrednosti izrazimo v deležih (od 0 do 1) in ne v odstotkih (%).

$$LR+ = \text{občutljivost} / (1 - \text{specifičnost})$$

$$LR- = (1 - \text{občutljivost}) / \text{specifičnost}$$

7.2. Analiza ROC

Optimalne diagnostične parametre določimo pri mejni vrednosti med setom pozitivnih in negativnih rezultatov v testu, pri kateri je zanesljivost testa najvišja.

Analiza ROC (receiver operating characteristics) temelji na razvrstitvi rezultatov v kompletno tabelo 2x2. Odvisnost med občutljivostjo in specifičnostjo testa prikažemo s krivuljo ROC. Krivulja ROC je graf občutljivosti (dejansko pozitivne vrednosti testa) v odvisnosti od lažno pozitivne vrednosti testa (1 minus specifičnost) pri različnih mejnih vrednostih med setom pozitivnih in negativnih rezultatov testa. Diagonala v grafu prikazuje naključno razvrstitev rezultatov v pozitivne in negativne. Dober diagnostični test ima visoko občutljivost in visoko specifičnost, kar pomeni, da vrednosti ležijo blizu levega zgornjega kota krivulj ROC. Grafična predstavitev je prikazana v nadaljevanju, v poglavju 7.4. na sliki št. 29.

Kompletna analiza ROC, vključno z izračunom površine pod krivuljo ROC (area under the curve (AUC)) nam poda indeks zanesljivosti, s katerim lahko ovrednotimo diagnostični test.

7.3. Predstavitev kliničnega problema

Krave molznice v zgodnjem poporodnem obdobju proizvajajo velike količine mleka, niso pa sposobne konzumirati zadostne količine krme. Posledica tega je, da krave preidejo v obdobje negativne energetske bilance (NEB) in metaboličnega stresa, ki se kaže v mobilizaciji maščob iz telesnih rezerv in v številnih drugih kompenzatornih mehanizmih. Raziskovalne ekipe po vsem svetu se danes ukvarjajo z vprašanjem, kako predvideti in obvladovati NEB in s tem zmanjšati njen vpliv na metabolizem, proizvodnjo, reprodukcijo in nekatere kužne bolezni krav molznic. V nadaljevanju bo predstavljeno ovrednotenje diagnostične vrednosti razmerja med maščobami in beljakovinami v mleku (koeficient M/B) kot pokazatelja podaljšanega poporodnega premora pri kravah molznicah.

V predstavljeno ovrednotenje je vključenih 51 krav molznic, pri katerih so reprodukcijski parametri izračunani iz podatkov hlevskih evidenc, rezultati analize mleka pa dostopni iz rednih mlečnih kontrol (deleži maščob, beljakovin, laktoze, sečnine v mleku). Raziskava ima neposreden praktični rezultat, saj rezultati omogočajo veterinarjem praktikom na enostaven način ugotavljati metabolični stres, ukrepati in s tem izboljšati reprodukcijski status v čredah krav molznic.

7.4. Diagnostično vrednotenje razmerja M/B kot pokazatelja podaljšanega poporodnega premora pri kravah molznicah

Pri ugotavljanju diagnostične vrednosti razmerja med maščobami in beljakovinami (M/B) v mleku kot pokazatelja podaljšanega poporodnega premora so upoštevani naslednji kriteriji:

1. Poporodni premor (PP): krave so razdeljene v dve skupini, ki jih ločuje poporodni premor:
 - PP+: poporodni premor je krajši od mejne vrednosti
 - PP-: poporodni premor je daljši od mejne vrednosti.

V tem poglavju je predstavljeno vrednotenje pri mejni vrednosti poporodnega premora 120 dni, ki je značilen za slovenske črede krav molznic.

2. Razmerje med maščobami in beljakovinami v mleku (M/B) – rezultat "testa": glede na vrednost M/B v mleku tako imenovane rezultate testa razdelimo v dve skupini:
 - pozitivna: pozitiven testni rezultat (M/B+) nam predstavlja krave, pri katerih je vrednost M/B pod mejno vrednostjo

- negativna: negativni testni rezultat (M/B-) nam predstavlja krave, katerih M/B je bil nad mejno vrednostjo.

Kompletna tabela 2x2

Vzorci razdelimo v pozitivne in negativne glede na poporodni premor (PP) in M/B, pri čemer dobimo štiri kategorije rezultatov:

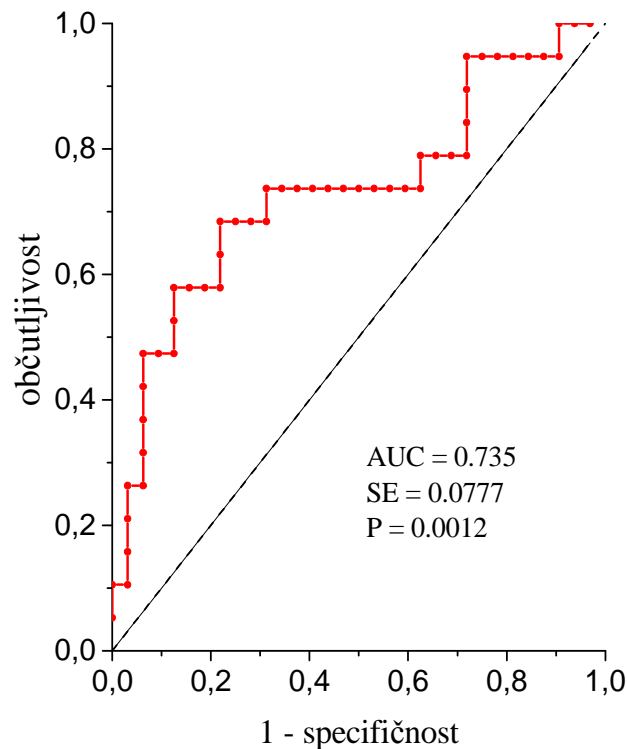
- dejansko pozitivne (PP+, M/B+)
- dejansko negativne (PP-, M/B-)
- lažno pozitivne (PP-, M/B+)
- lažno negativne (PP+, M/B-)

Analiza ROC nam omogoči izračun občutljivosti in specifičnosti za vsako možno mejno vrednost med setom pozitivnih in negativnih rezultatov. Pri tem uporabimo računalniški program, npr. Analyse-it, General + Clinical Laboratory statistics, version 1.71. Glavna diagnostična parametra, občutljivost in specifičnost, nam povesta, kako učinkovita je meritev M/B v primeru, ko želimo identificirati krave s trajanjem poporodnega premora pod ali nad določeno izbrano mejno vrednostjo. Občutljivost je za vsako mejno vrednost izračunana kot delež krav s pozitivnimi rezultati testa (M/B+) v skupini krav s PP pod mejo kriterija in specifičnost kot delež negativnih rezultatov testa (M/B-) pri kravah s PP nad vrednostjo izbranega kriterija.

Krivulja ROC

Odvisnost med občutljivostjo in specifičnostjo testa prikažemo s krivuljo ROC.

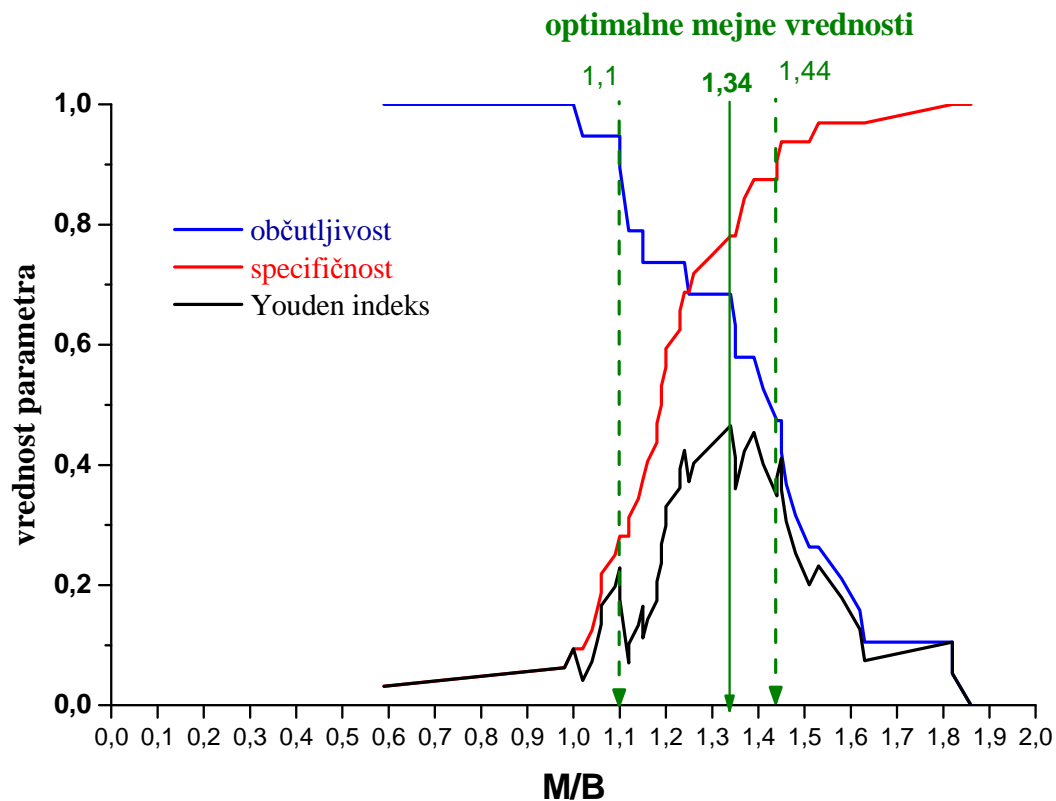
Na sliki 7.2. je predstavljena krivulja ROC za kriterij poporodnega premora 120 dni, pri kateri je izračunana tudi površina pod krivuljo ROC (AUC), ki predstavlja univerzalni statistični kriterij diagnostične zanesljivosti.



Slika št. 7.2.: Krivulja ROC za kriterij poporodnega premora 120 dni

Izbira optimalne mejne vrednosti

Izbira optimalne mejne vrednosti M/B za ločevanje med skupinama krav s poporodnim premorom pod oziroma nad 120 dnevi prikažemo z grafom specifičnosti, občutljivosti in Youden indeksa ($J = \text{občutljivost} + \text{specifičnost} - 1$) kot funkcije vseh potencialnih mejnih vrednosti M/B. V našem primeru ugotavljamo, da vrednost M/B pri 1,34 najbolj ločuje skupini krav s poporodnim premorom, daljšim oziroma krajšim od 120 dni. Pri tej mejni vrednosti je specifičnost za določanje M/B 78,1%, medtem ko je občutljivost nižja, 68,4%. Pri klinični uporabi testov je pomembno, da zanesljivo lahko ugotovimo, ali je rezultat testa pozitiven oziroma negativen. V našem primeru določimo, da v primeru, ko je M/B nižji od 1,1 lahko z 90% zanesljivostjo trdimo, da bo pri kravi poporodni premor krajši od 120 dni (visoka občutljivost), medtem ko z več kot 90% zanesljivostjo lahko rečemo, da bo pri kravah, kjer je M/B višji od 1,44 poporodni premor daljši od 120 dni (visoka specifičnost) (Slika 7.3.).



Slika št. 7.3.: Graf specifičnosti, občutljivosti in Youden indeksa kot funkcije vseh potencialnih mejnih vrednosti M/B

8. Primer razvoja testa za uporabo v veterinarski medicini

8.1. Redukcijski test z resazurinom za ugotavljanje kakovosti semena

Redukcijski test z resazurinom se uporablja za ugotavljanje kakovosti humanega semena, na področju veterinarske medicine pa ga v literaturi zasledimo predvsem pri ugotavljanju kakovosti žrebčevega, bikovega, ovnovega in merjaščevega semena.

Redukcijski test z resazurinom temelji na sposobnosti metabolično aktivnih semenčic reducirati redoks barvilo resazurin v resorufin. Prenos vodikovih ionov s semenčic na resazurin omogoča encim diaforaza. Redukcija barvila se kaže v spremembi barve iz modre (resazurin) v roza (resorufin) in naprej v belo (dihidroresorufin).

Spremembo barve resazurina lahko določamo na podlagi barvne skale, ki si jo pripravimo sami in je sestavljena iz barvne lestvice od modre do roza, vendar pa pri tem zaradi subjektivnih ocen analitika lahko pride do napak, zato se v glavnem uporablja spektrofotometrično določevanje produkta reakcije.

Test z resazurinom ima visoke korelacije z različnimi parametri semena, kot so koncentracija semenčic, gibljivost in koncentracija ATP v semenu, vendar so te opravljene v glavnem na vzorcih humanega semena.

8.2. Razvoj testa za merjaščevo seme

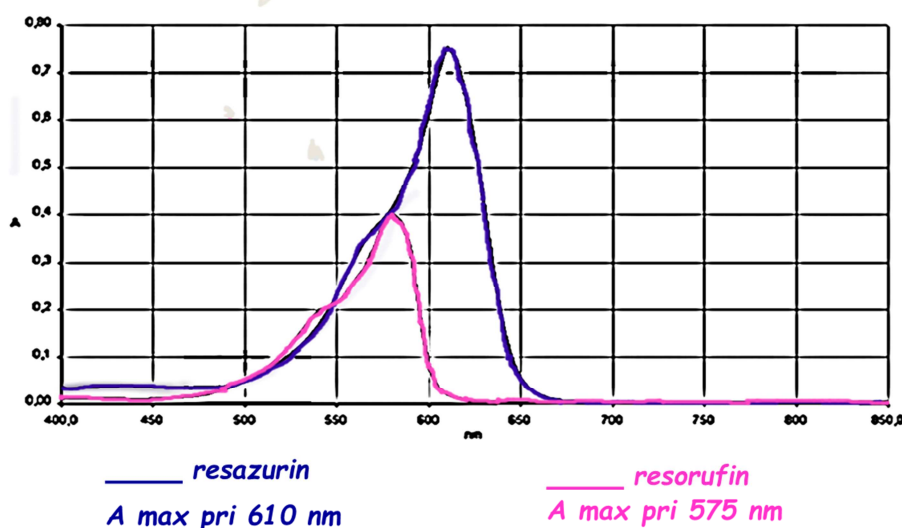
V nadaljevanju je predstavljen razvoj in diagnostično vrednotenje spektrofotometrične aplikacije redukcijskega testa z resazurinom za ugotavljanje kakovosti merjaščevega semena. Spektrofotometrično določanje produkta reakcije je poleg analize humanih vzorcev do razvoja omenjenega testa zaslediti le pri ugotavljanju kvalitete ovnovega semena.

Kakovost semena ovrednotimo na podlagi analize semena, ki obsega parametre, kot so koncentracija semenčic v ejakulatih, njihova gibljivost, morfologija in preživitvena sposobnost. Razvoj testa obsega optimizacijo postopka, izračun korelacij s parametri semena, ter diagnostično vrednotenje testa. V predstavljeni razvoj testa je vključenih 41 vzorcev nativnega merjaščevega semena.

V primeru spektrofotometrične določitve produkta mora biti vzorec, katerega absorbanco merimo, bister. Po končanem redukcijskem testu z resazurinom zato uporabimo ekstrakcijo

obarvanega produkta z butanolom, nadaljnje centrifugiranje in meritve absorbanc produkta v butanolni frakciji. Na ta način se izognemo morebitni interferenci vzorca z nastalo usedlino po centrifugiranju.

Glede na različne valovne dolžine, pri katerih avtorji merijo absorbance in glede na razvoj novega testa, najprej posnamemo absorpcijska spektra resazurina in resorufina. Iz absorpcijskih spektrov ugotovimo maksimum absorpcije resazurina pri 610 nm in maksimum absorpcije resorufina pri 575 nm (Slika 8.1.). Glede na prekrivanje pikov pri 575 nm, se odločimo za meritve absorbance nastalega produkta v butanolnih frakcijah pri 610 nm, kjer absorbanca resazurina ne interferira z reducirano obliko, to je resorufinom.



Slika št. 8.1.: Absorpcijski spekter resazurina in resorufina

Optimizacija postopka testa zavzema optimizacijo ekstrakcije z butanolom, določitev optimalne redčitve in volumna vzorca ter koncentracije dodanega resazurina in določitev optimalnega časa inkubacije.

Ponovljivost testa določimo z zadostnim številom ponovitev (npr. s 16 ponovitvami 7 različnih vzorcev v predstavljenem primeru). Povprečen koeficient variacije (CV) je znašal 7,8%, kar ustreza zahtevam za ponovljivost.

Korelacije med rezultati testa z resazurinom in različnimi parametri testa izračunamo z neparametrčnim Spearmanovim korelacijskim koeficientom. Izračunamo smo tudi korelacije s sperm indeksom; ta je izračunan kot koncentracija semenčic v vzorcu, pomnožena s kvadratnim korenem produkta med odstotkom gibljivih in odstotkom morfološko normalnih

semenčic. Korelacije s koncentracijo semenčic, deležem živih in gibljivih semenčic in sperm indeksom so visoke, nad 0,80 ($P < 0,001$), korelacija z deležem morfološko normalnih semenčic pa nižja, pod 0,4, vendar še vedno statistično značilna ($P < 0,01$). Test ovrednotimo tako glede na koncentracijo gibljivih semenčic kot na sperm indeks in to za različne mejne vrednosti med pozitivnimi in negativnimi vzorci. V nadaljevanju poglavja bo predstavljeno diagnostično vrednotenje redukcijskega testa z resazurinom glede na sperm indeks, ker ta hkrati zajema več parametrov semena, kot so koncentracija, gibljivost in morfologija in je torej pomemben pokazatelj kakovosti semena. Uporabljena mejna vrednost med dobrimi in slabimi ejakulati je bila 180 M/mL. Rezultati skupine dobrih ejakulatov so v testu z resazurinom nižji, ker je redukcija resazurina v resorufin in s tem sprememba barve iz modre v roza premosorazmerna številu metabolično aktivnih semenčic. Z neparametričnim Mann-Whitney-U testom ugotovimo statistično značilno razliko med skupinama ($P < 0,001$).

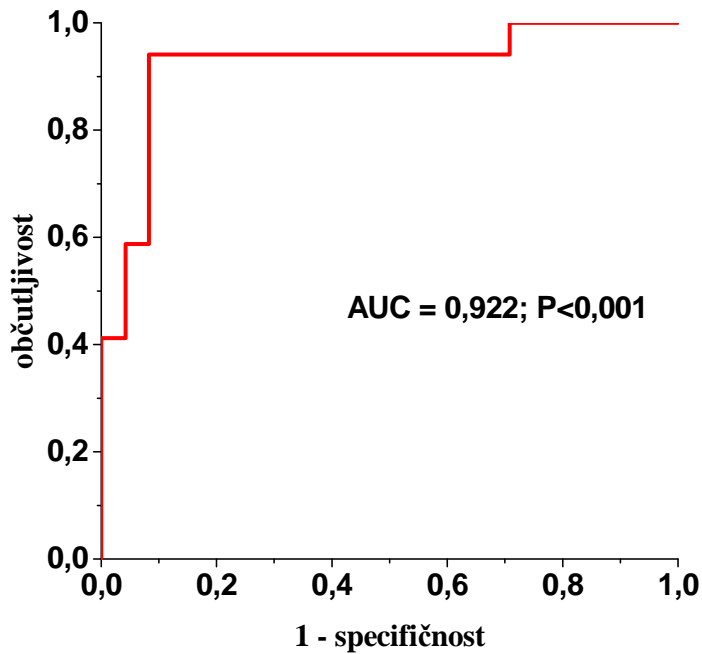
8.3. Diagnostično vrednotenje redukcijskega testa z resazurinom glede na "sperm indeks"

Redukcijski test z resazurinom diagnostično ovrednotimo na podlagi kompletnih tabel 2x2 in analize ROC (receiver operating characteristics). Določimo diagnostične parametre kot so specifičnost, občutljivost, zanesljivost in razmerja LR. V našem primeru predstavljata občutljivost in specifičnost sposobnost testa za odkrivanje dobrih oziroma slabih ejakulatov.

Omenjene diagnostične parametre izračunamo na podlagi razvrstitve rezultatov v kompletno tabelo 2x2.

Vzorci razdelimo v pozitivne in negativne, to je na dobre in slabe glede na parameter semena npr. sperm indeks. Rezultate testa z resazurinom pa razdelimo v pozitivne in negativne na podlagi različno postavljenih mejnih vrednosti med setom pozitivnih in negativnih rezultatov. Rezultate tako glede na parameter semena in rezultat testa z resazurinom razdelimo v štiri kategorije: dejansko pozitivne in negativne in lažno pozitivne in negativne.

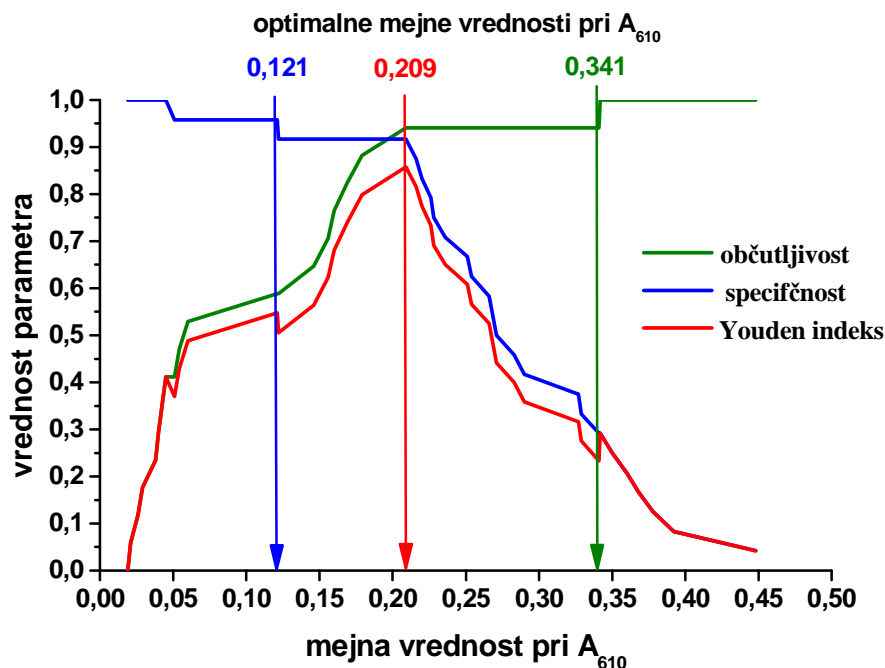
Odvisnost med občutljivostjo in specifičnostjo testa prikažemo s krivuljo ROC (receiver operating characteristic). Za razviti test dobimo krivuljo, katere vrednosti ležijo blizu levega zgornjega kota, kar pomeni, da ima diagnostični test visoko občutljivost in visoko specifičnost (Slika 8.2.). Površina pod krivuljo ROC (AUC) znaša 0.922.



Slika št. 8.2.: Krivulja ROC za redukcijski test z resazurinom glede na sperm indeks

Izbiro optimalne mejne vrednosti med setom pozitivnih in negativnih rezultatov testa z resazurinom prikažemo z grafom specifičnosti, občutljivosti in Youden indeksa ($J = \text{občutljivost} + \text{specifičnost} - 1$) kot funkcije vseh potencialnih mejnih vrednosti absorbance pri 610 nm (Slika 8.3.). Optimalna mejna vrednost pri 0,209 najbolj ločuje med dobrimi in slabimi vzorci semena. Pri tej mejni vrednosti je namreč specifičnost testa 91,7 % in občutljivost testa 94,1 %. Na podlagi razmerja LR lahko rečemo, da bomo absorbanco, nižjo ali enako optimalni mejni vrednosti, zasledili 11,3x bolj pogosto pri dobrih kot pri slabih vzorcih semena.

V klinični praksi je pomembno, da lahko zanesljivo določimo dobre in slabe vzorce semena. Zato iz prej omenjenega grafa (Slika 8.3.) določimo dve mejni vrednosti, pri katerih lahko zanesljivo določimo dobre oziroma slabe vzorce semena. A_{610} , ki je enaka 0,341 nam omogoča 100% identifikacijo slabih vzorcev semena, medtem ko pri A_{610} , enaki 0,121 s 95,8% zanesljivostjo identificiramo dobre vzorce semena.



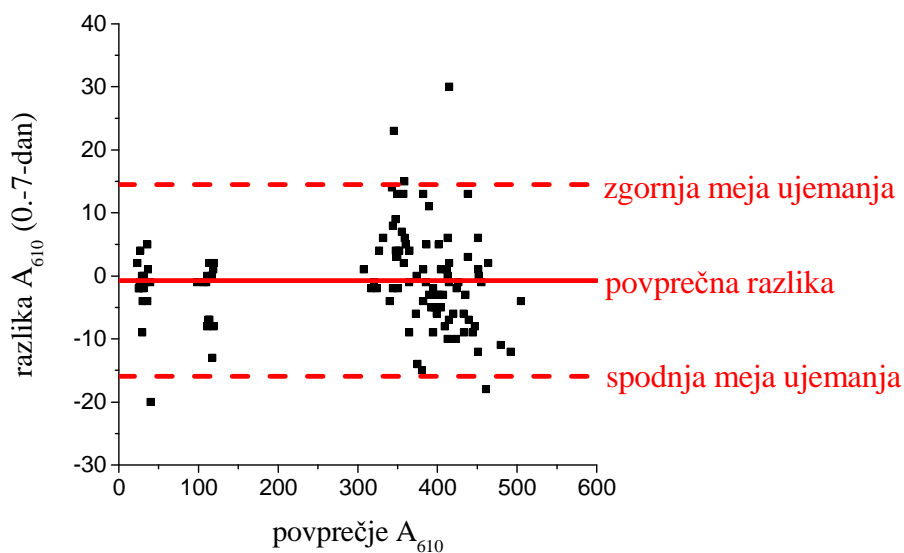
Slika št. 8.3.: Graf specifičnosti, občutljivosti in Youden indeksa kot funkcije vseh potencialnih mejnih vrednosti A pri 610 nm

8.4. Stabilnost butanolnih ekstraktov

Redukcijski test z resazurinom ovrednotimo z merjenjem absorbance pri 610 nm v butanolni frakciji. Med razvojem testa se odpre vprašanje, ali je absorbanca vzorca enaka tudi, če meritve ne opravimo takoj, ampak v naslednjih dneh. V primeru pozitivnega odgovora to pomeni, da bi se uporabnost testa močno povečala; izvedba testa bi bila mogoča tudi na terenu, meritve pa opravljene v naslednjih dneh v za to usposobljeni instituciji.

Pri ugotavljanju skladnosti meritev moramo primerjati parne meritve istega vzorca med sabo. Izvedemo analizo ujemanja metod, ki je opisana v poglavju 6. Izračunamo razliko med parnima meritvama vsakega individualnega vzorca. Pri vrednotenju našega testa v določitev skladnosti meritev vključimo 112 individualnih vzorcev in njihovo absorbanco izmerimo na dan izvedbe testa, po 24 urah in po 7 dneh. Vzorce med meritvami absorbance hranimo pri 4°C. Meje ujemanja meritev izračunamo kot srednjo vrednost razlik med parnimi meritvami, povečano oziroma zmanjšano za 2 standardni deviaciji razlik in tako dobimo zgornjo in spodnjo mejo ujemanja. V našem primeru ugotovimo ujemanje meritev med takojšnjim merjenjem absorbance in merjenjem po 24 urah; 99,1 % razlik je znotraj mej ujemanja. Tudi

meritve absorbanc pri A_{610} po enem tednu so bile skladne meritvam na dan izvedbe testa, saj je 95,54 % razlik med parnima meritvama v intervalu mej ujemanja (Slika 8.4.). To pomeni, da so butanolni ekstrakti stabilni in lahko izmerimo absorbanco v času znotraj enega tedna po izvedeni reakciji. Predvidevana potencialna uporaba razvitega testa je torej možna in relevantna.



Slika št. 8.4.: Bland – Altmanov graf ujemanja meritev A_{610} v butanolnih ekstraktih 0. in 7. dan

9. Rešitve nalog

9.1. Osnove stehiometrije

- 1.1. $n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1,44 \text{ mol}$
- 1.2. $m(\text{Ni}) = 114 \text{ g}$
- 1.3. $N(\text{Si}) = 5 \cdot 10^{22} \text{ atomov}$; $N(\text{O}) = 1 \cdot 10^{23} \text{ atomov}$
- 1.4. $n(\text{O}_2) = 0,3969 \text{ mol}$
- 1.5. $m = 1,643 \cdot 10^{-3} \text{ g}$
- 1.6. $m = 190,4 \text{ g}$; $n = 0,949 \text{ mol}$; $N = 5,72 \cdot 10^{23}$
- 1.7. $l = 8,8 \cdot 10^8 \text{ km}$
- 1.8. $N = 3,34 \cdot 10^{19}$
- 1.9. $\omega(\text{C}) = 42,11\%$; $\omega(\text{H}) = 6,43\%$; $\omega(\text{O}) = 51,46\%$
- 1.10. $\omega(\text{Al}) = 8,11 \%$; $\omega(\text{S}) = 14,41 \%$; $\omega(\text{O}) = 72,07 \%$; $\omega(\text{H}) = 5,41\%$;
 $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 48,65\%$
- 1.11. $\omega(\text{H}) = 2,04 \%$; $\omega(\text{S}) = 32,65 \%$; $\omega(\text{O}) = 65,31 \%$
- 1.12. a: ZnCO_3 ; b: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; c: KClO_3
- 1.13. NH_4Cl
- 1.14. Ag_2O
- 1.15. $m(\text{CO}_2) = 14,67 \text{ g}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 6 \text{ g}$
- 1.16. $m(\text{MnO}_2) = 0,55 \text{ g}$; $m(\text{KJ}) = 0,525 \text{ g}$
- 1.17. $m(\text{NH}_3) = 56,78 \text{ g}$; $n(\text{NH}_3) = 3,34 \text{ mol}$; $m(\text{CO}_2) = 73,48 \text{ g}$; $n(\text{CO}_2) = 1,67 \text{ mol}$
- 1.18. $m(\text{Mg}) = 7,29 \text{ g}$; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 29,4 \text{ g}$
- 1.19. $m = 337,25 \text{ g}$
- 1.20. a: 1., 2. doza: $V = 2,5 \text{ ml}$; 3., 4., 5., 6. doza: $V = 1,25 \text{ ml}$
b: 3 stekleničke FSH (porabimo 2,5 stekleničke)
- 1.21. $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 2,570 \text{ g}$
 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,608 \text{ g}$

9.2. Plini

- 2.1. $V = 4,737 \text{ L}$
- 2.2. $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 235,93 \text{ g}$; $m(\text{HCl}) = 162,7 \text{ g}$
- 2.3. $V = 18 \text{ m}^3$
- 2.4. $V = 2100 \text{ m}^3$
- 2.5. $V = 53,33 \text{ L}$
- 2.6. $\omega = 45,15 \%$
- 2.7. $m = 6,98 \text{ t}$
- 2.8. $P = 342,8 \text{ kPa}$
- 2.9. $T = 820,82 \text{ K}$
- 2.10. $V = 10,73 \text{ L}$
- 2.11. $P = 130,25 \text{ kPa}$
- 2.12. $V = 0,1073 \text{ m}^3$
- 2.13. $V(\text{Cl}_2) = 36,71 \text{ L}$; $V(\text{N}_2) = 12,61 \text{ L}$
- 2.14. $V = 7,66 \cdot 10^4 \text{ m}^3$
- 2.15. $P_2 = \frac{3}{4} P_1$
- 2.16. a: B: največji tlak; A: najmanjši tlak
b: D: največji; A: najmanjši
c: A: najnižja; D: najvišja

9.3. Raztopine

- 3.1. $m = 3,16 \text{ g}$
- 3.2. $V = 75 \text{ mL}$
- 3.3. $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,58 \text{ g}$; $m(\text{Na}_2\text{S}) = 7,78 \text{ g}$; $m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 21,89 \text{ g}$;
 $m(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 13,52 \text{ g}$
- 3.4. $m = 45,56 \text{ g}$
- 3.5. A: $V(\text{etanol}) = 769,23 \text{ mL}$; $V(\text{voda}) = 400 \text{ mL}$; $c = 11,15 \text{ M}$
B: $V(\text{etanol}) = 600 \text{ mL}$; $V(\text{voda}) = 400 \text{ mL}$; $c = 10,17 \text{ M}$
- 3.6. $c = 11,64 \text{ M}$
- 3.7. $V = 0,8 \text{ L}$
- 3.8. $m = 335,07 \text{ g}$
- 3.9. $m = 60,8 \text{ g}$
- 3.10. $m = 363,33 \text{ g}$
- 3.11. $\omega = 0,0552$
- 3.12. $m(\text{H}_2) = 3,85 \text{ kg}$; $m(\text{H}_2\text{SO}_4)_r = 943 \text{ kg}$
- 3.13. $n = 3,434 \text{ mol}$
- 3.14. $\omega(\text{NaOH}) = 19,07 \%$
- 3.15. $m = 52,9 \text{ g}$
- 3.16. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3.17. $m = 30,77 \text{ g}$
- 3.18. $c = 0,132 \text{ M}$
- 3.19. $m = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ g}$
- 3.20. $\gamma = 211 \text{ mg/mL}$
- 3.21. $\gamma = 219,99 \text{ mg/mL}$; $c = 6,03 \text{ M}$; $V = 148,9 \text{ L}$
- 3.22. $\omega = 0,102$
- 3.23. $\omega = 0,0629$
- 3.24. $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = 504,58 \text{ g}$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 995,42 \text{ mL}$
- 3.25. $V = 17905,24 \text{ L}$
- 3.26. $V = 4,08 \text{ mL}$
- 3.27. $V = 3,468 \text{ mL}$
- 3.28. $m = 287,97 \text{ g}$

3.29. $V = 27,74 \text{ mL}$

3.30. $m = 4,967 \text{ g}$

3.31. $V = 8,312 \text{ L}; c = 3,71 \text{ M}; \omega = 0,3005$

3.32. $m = 90,72 \text{ g}$

3.33. $V = 105 \text{ L}$

3.34. $c = 0,081 \text{ M}; \omega = 0,00763 = 0,763 \%$

3.35. $c = 0,1057 \text{ M}$

3.36. $m(\text{raztopina } 1) = 1250\text{g}; m(\text{H}_2\text{O}) = 750 \text{ g}$

3.37. $V(\text{H}_2\text{O}) = 21,5 \text{ mL}$

3.38. $c = 0,553 \text{ M}$

3.39. $V = 5,92 \text{ mL}$

3.40. $c = 1,16 \text{ M}; \omega = 0,1063$

3.41. $m(\text{H}_2\text{SO}_4)_R = 76,53 \text{ g}; m(\text{H}_2\text{O}) = 423,47 \text{ g}$

9.4. Kisline, baze in pufri

4.1. $K_a = 1,84 \cdot 10^{-5}$

4.2. $c = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

4.3. $[\text{NH}_4] = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

4.4. $\text{pH} = 13$

4.5. $c = 9,92 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

4.6. $\text{pH} = 1,07$

4.7. $\alpha = 0,046$

4.8. $\text{pH} = 3,38$

4.9. $\text{pH} = 10,7$

10. Literatura

Atkins P.W., Clugston M.J., Frazer M.J., Jones R.A.Y.: Kemija: zakonitosti in uporaba. 1. izdaja, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1995.

Bland JM, Altman D, 1995: Comparing methods of measurement: why plotting difference against standard method of measurements is misleading. *The Lancet* 346, 1085-1087.

Brown S, Atkins C, Bagley R et al., 2007: Guidelines for identification, evaluation and management of systemic hypertension in dogs and cats. *J Vet Intern Med* 21, 542-558

Bukovec N. in Brenčič J.: Kemija za gimnazije 1, srednješolski učbenik, DZS, Ljubljana, 2006.

Čejna V, Chladek G, 2005: The importance of monitoring changes in milk fat to protein ratio in Holstein cows during lactation. *J. Cent. Eur. Agric.* 6 (4), 539-46.

Čeh B.: Kemijsko računanje in osnove kemijskega ravnotežja, UL FKKT, Ljubljana, 2001.

Deflandre CJA, Hellebrekers LJ, 2008: Clinical evaluation of the Surgivet V60046, a non invasive blood pressure monitor in anaesthetized dogs. *Vet Anaesth Analg* 35, 13-21.

Dawson-Saunders B, Trapp RG, 1994: Estimating and comparing means. V: Basic and clinical biostatistics. London: Prentice-Hall International, : 99-125.

Domanjko-Petrič A, Zrimšek P, Sredenšek J, Seliškar A: 2010: Comparison of high definition oscillometric and Doppler ultrasonic devices for measuring blood pressure in anaesthetised cats. *Journal of feline medicine and surgery*, vol. 12, no. 10, str. 731-737.

Drobnič Košorok M.: Eksperimentalne metode v biokemiji. Učbenik s praktičnimi primeri. Narodna in Univerzitetna knjižnica, Ljubljana, 1997.

Drobnič Košorok M., Premrov Bajuk B., Berne S.: Biokemija za študente veterine. Učbenik s praktičnimi primeri, Študentska založba, Ljubljana, 2009.

Greiner M, Pfeiffer D, Smith RD, 2000: Principles and practical application of the receiver-operating characteristic analysis for diagnostic tests. *Prev. Vet. Med.* 54, 23-41.

Lobnik A.: Navodila za vaje pri predmetu Analizna kemija – okoljska analitika, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor, 2008.

Petrie A, Watson P. *Statistics for veterinary and animal science.* Oxford: Blackwell Science, 2013: 200-230.

Pivk B.: Fizikalno-kemijske laboratorijske metode. Učno gradivo v okviru projekta Munus 2, Konzorcij šolskih centrov & Evropski socialni sklad Evropske unije & Ministrstvo za šolstvo in šport, 2011.

Podpečan O, Mrkun J, Zrimšek P, 2008: Diagnostic evaluation of fat to protein ratio in prolonged calving to conception interval using receiver operating characteristic analyses. *Reprod domest anim*, 43 (2), 249-254.

Seliškar A, Zrimšek P, Sredenšek J, Domanjko-Petrič A, 2013: Comparison of high definition oscillometric and Doppler ultrasound devices with invasive blood pressure in anaesthetized dogs. *Veterinary anaesthesia and analgesia*, vol. 40, no. 1, str. 21-27.

Sodja Božič J.: Kemijsko računanje, Zbirka nalog, DZS, Ljubljana, 1994.

Smrdu A.: Fluor ni flour, 777 nalog iz splošne in anorganske kemije za gimnazije in druge srednje šole, Jutro, Ljubljana, 2006.

Šegedin P.: Osnove kemijskega računanja z zbirko nalog, Biotehniška fakulteta – Oddelek za lesarstvo, Ljubljana, 1996.

Zrimšek P, Kunc J, Kosec Mrkun J, 2004: Spectrophotometric application of resazurin reduction assay to evaluate boar semen quality. *International journal of andrology*, vol. 27, no. 1, str. 57-62.

Zrimšek P, Kosec M, Kunc J, Mrkun J; 2006 Determination of the diagnostic value of the resazurin reduction assay for evaluating boar semen by receiver operating characteristic analysis. *Asian Journal of Andrology*, vol. 8, no. 3, str. 343-348.

Zrimšek, P. Evaluation of a new method and diagnostic test in semen analysis. V: Manafi, Milad (ur.). *Artificial insemination in farm animals*. Rijeka, Croatia: InTech, cop. 2011, str. 131-152.

Zwieg MH, Campbell G, 1993: Receiver-Operating Characteristic (ROC) Plots: A Fundamental Evaluation Tool in Clinical Medicine. *Clin. Chem.* 39/40 561-77.

Watson PF, Petrie A, 2010: Method agreement analysis: A review of correct methodology. *Theriogenology* 73, 1167-1179.