

www.reshefmd.com

רשף משולם – לימודי ביולוגיה ורפואה

reshefm87@gmail.com

054-3318431

# בחינת הידע

קבלה לתוכנית ה-4 שנתית ללימודי רפואה

כימייה כללית

# קשרים כימיים

- הקשר הכימי התוך מולקולרי העיקרי הוא הקשר הקוולנטי
- אלו הם קשרים חזקים השומרים על מבנה המולקולה
- קשרים אלו יכולים להיות פולארים ושאינם פולארים- תכונה הנגזרת מההפרש באלקטרו-שליליות של האטומים אך לא משפיעה בהכרח על חוזקו של הקשר הקוולנטי
- עם זאת, פולאריות הקשר משפיעה על חוזק הקשרים הבין מולקולריים

# הקשר הכימי הבין-מולקולרי

- ישנם שלושה סוגים של קשרים כימיים בין מולקולריים:
  - קשר ואן-דר-ואלס/כוחות לונדון/אינטרקציות הדירופוביות
  - קשרי דיפול-דיפול
  - קשרי מימן
- הקשרים הללו הם בעצם ספקטרום של משיכה אלקטרוסטטית, מהחלש לחזק, הנגזר מהפרש באלקטרושליליות בין שני אטומים בתוך המולקולה

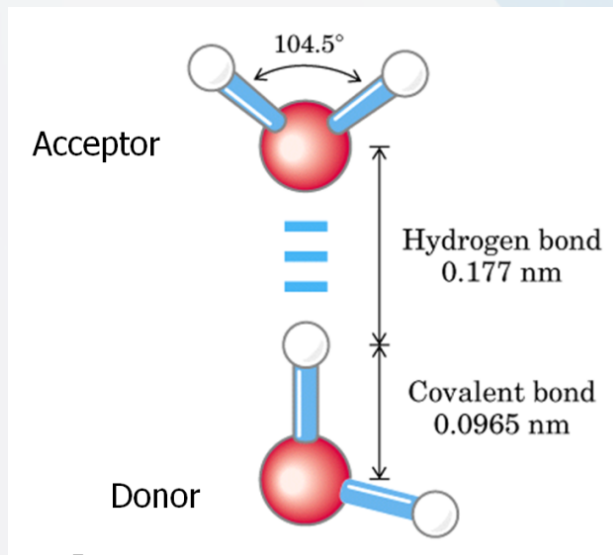
| Bond Type                     | Dissociation energy (kcal) |
|-------------------------------|----------------------------|
| Covalent                      | 400                        |
| Hydrogen bonds                | 12-16                      |
| Dipole-Dipole                 | 0.5 - 2                    |
| London (van der waals) Forces | <1                         |

# קשרי לונדון

- כאשר ההפרש בין האלקטרושליליות של שני אטומים במולקולה איננו קיים או זניח, נוצר מצב של דיפולים רגועים. כלומר לשבריר שנייה האלקטרונים נמצאים אצל אטום אחד, ובשבריר השנייה העוקב אצל האטום השני.
- כאשר שתי מולקולות נצמדות אחת לשנייה, זה כאשר באזור באזור המגע ביניהם, קיימים מטענים אלקטרו-סטטיים הפוכים. מכיוון שמדובר במצב רגוע, הוא יתנתק באופן מיידי.
- לכן, מה שמשפיע על חוזק הקשר בין 2 מולקולות, אלו מספר האטומים במולקולה והמסה הכללית של המולקולה. ככל שהמולקולה יותר גדולה, יהיו לה יותר אופציות ליצירת קשרים רגועים והאינטרקציה הללית תהיה חזקה יותר

# קשרי מימן

- כאשר ההפרש בין האלקטרו-שליליות של 2 אטומים במולקולה גבוה מאד, יוצרו קשרי דיפול דיפול שנוטים להתנתק פחות מאשר קשרי לונדון.
- במקרה הקיצון, נקבל קשרי מימן. קשרי מימן נוצרים כאשר אחד משלושת האטומים הכי אלקטרו-שליליים N, O, ו F, קשור לאטום מימן, ובמולקולה השנייה גם כן קיים אטום NOF אך לא בהכרח חייב להיות קשור קוולנטית למימן.
- דעו כי קשרי מימן מסתדרים כמעט תמיד בזווית של 180 מעלות, תופעה המשפיעה על מבנה החומרים בהם יש קשרי מימן



# הידרופוביות הידרופיליות ומה שביניהם

- מולקולות מים יוצרות קשרי עם מולקולות נוספות היוצרות קשרי מימן או מולקולות טעונות/יונים
- חומרים הידרופילים הם חומרים המצליחים ליצור קשרים בין מולקולריים עם המים, קרי – קשרי מימן וקשרי מטען-מימן.
- חומרים הידרופובים הם חומרים שאינם מסיסים במים.
- בתערבות של חומרים, החומרים ההידרופילים ייצרו קשרים אלו עם אלו וחומרים הידרופובים ייצרו פאזה נוספת
- חומרים אמפיפטיים – מולקולות להן מרכיב הידרופובי ומרכיב הידרופילי.

קבוצות  
טבעות אלקיל  
ארומטיות גדולות

O,N NH OH

מטען  
חשמלי

הידרופובי

הידרופילי

# שאלה

כאשר משווים שתי מולקולות. מולקולה A אשר מורכבת מקשרים תוך מולקולרים שאינם פולארים, ואילו מולקולה B הבנויה מקשרים תוך מולקולריים פולאריים. בהנחה והמסה של שתי המולקולות היא זהה, מה ניתן לומר?

- א. לשתי המולקולות תהיה נקודת רתיחה זהה
- ב. למולקולה A טמפ רתיחה נמוכה משל B
- ג. תרכובת א היא במצב גזי
- ד. למולקולה A טמפרטורת רתיחה גבוהה משל B
- ה. שתי התרכובות מצויות במצבי צבירה שונים

# שאלה

איזה מהצמדים הבאים יוצר קשרי מימן?

א- מתאן ואמוניה

ב- הקסאן ומים

ג- הקסאן ופנטאן

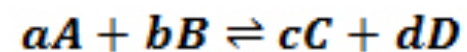
ד- אצטון במים

# הריאקציה הכימית

- ריאקציה כימית נכתבת משמאל לימין = ממגיבים לתוצרים
- יש להניח שכל ריאקציה יכולה להגיע לשיווי משקל כימי אם ינתן לה מספיק זמן
- לכל ריאקציה יש את קבוע שיווי המשקל שלה, שהוא קבוע עבור ריאקציה מסויימת בטמפרטורה מסויימת.
- ככל שקבוע שיווי משקל גבוה יותר, כך ריכוז התוצרים גבוה יותר ואו ריכוז המגיבים בשיווי משקל נמוך יותר
- מנת הריאקציה  $Q$  - היחס בין התוצרים למגיבים בכל רגע נתון. כאשר הריאקציה מצוייה בשיווי משקל – נקבל את  $K_{eq}$
- כלל לה-שטלייה – בהינתן שריאקציה הגיעה לשיווי משקל, כל שינוי שיתבצע במערכת, הריאקציה "תתנגד לו" ו"תנסה לתקן" אותו

# קבוע שיווי משקל

Equilibrium Law:



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

Derivation:

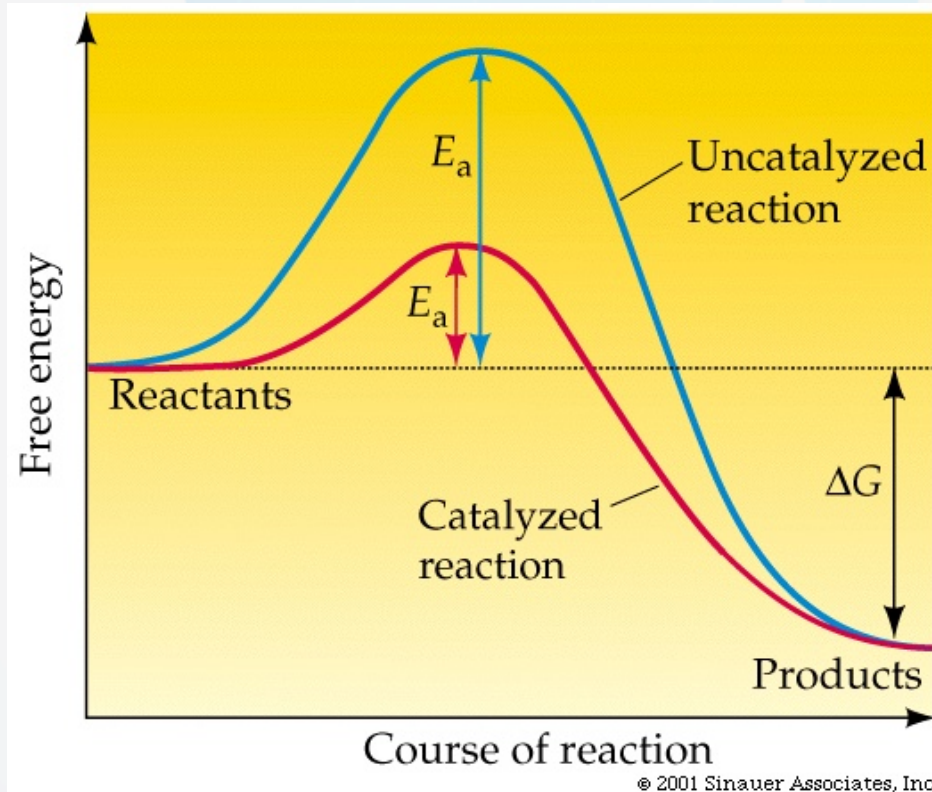
*forward rate = reverse rate*

$$k_f [A]^a [B]^b = k_r [C]^c [D]^d$$

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

# התקדמות הריאקציה הכימית

- מדוע שריאקציה כימית תתרחש? על מנת שהמגיבים יהפכו לתוצרים עליהם לרדת ברמת האנרגיה, כלומר ריאקציה כימית "ספונטנית" היא ריאקציה בה התוצרים פחות אנרגטיים מהמגיבים
- עם זאת, גם לריאקציות מאד ספונטניות קיים מחסום אנרגטי המכונה "אנרגיית האקטיבציה", ככל שהמחסום הזה גבוה יותר, כך הריאקציה איטית יותר



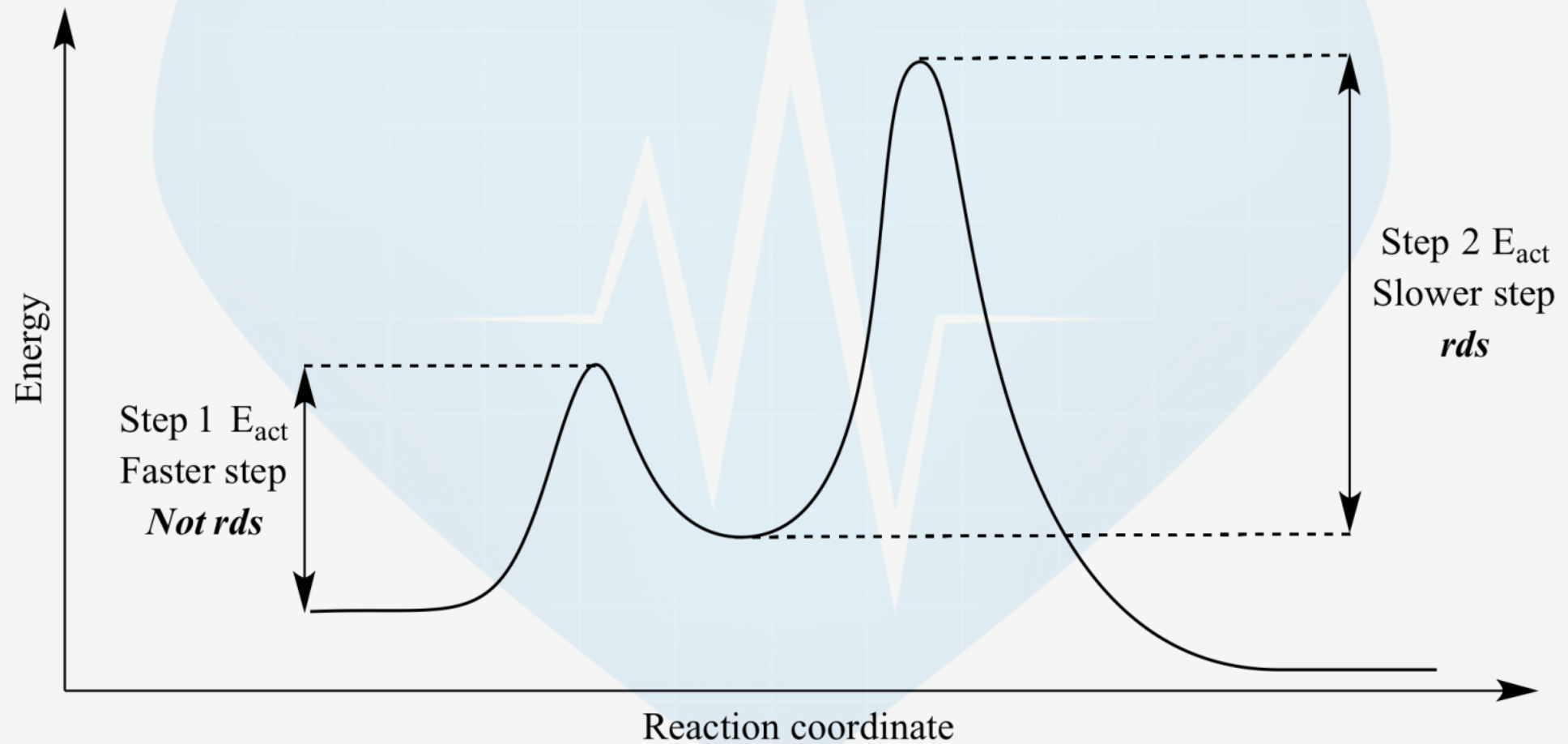
$$E_a = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right)$$

## קצב הריאקציה

In the reaction  $A + B \longrightarrow C$

$$\text{rate} = k[A]^m[B]^n$$

# שלב קובע מהירות



# האנרגיה החופשית לפי גיבס

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

• האנרגיה החופשית לפי גיבס היא בעצם האנרגיה שניתן להפיק ממנה עבודה עבור תהליך מסוים. ההפרש בין האנרגיה של התוצרים לעומת המגיבים הוא חיבור ההפרשים של האנתלפיה והמכפלה בין הפרש האנתלופיה בטמפרטורה.

- אנתלפיה – מדד תרמודינמי המציין את סך האנרגיה המצויה בקשרים הכימיים ובמערכת בכלל – אם השינוי באנתלפיה הוא שלילי, המשמעות היא שאנרגיה השתחררה החוצה וזו תהיה תגובה אקסו-תרמית. אם ההפרש הוא חיובי, המשמעות היא שאנרגיה מהסביבה נכנסה לתוך המערכת – תגובה אנדותרמית.
- אנתרופיה – מדד תרמודינמי המציין את אי הסדר, או "הבלאגן" במערכת. כעיקרון, כל מערכת שואפת לעלייה באנתרופיה

# האנרגיה החופשית לפי גיבס

- אם  $\Delta G$  שלילי – הריאקציה היא ספונטנית
- אם  $\Delta G$  חיובי- הריאקציה בכיוון ההפוך היא ספונטנית
- אם  $\Delta G$  שווה ל-0 הריקציה במצב של שו"מ כימי
- זכרו תמיד, "המטרה" של כל מערכת היא לרדת ככל הניתן באנרגיה

# האנרגיה החופשית לפי גיבס

## שיווי משקל-

• אין שינוי בריכוזי התוצרים והמגיבים = אין אנרגיה

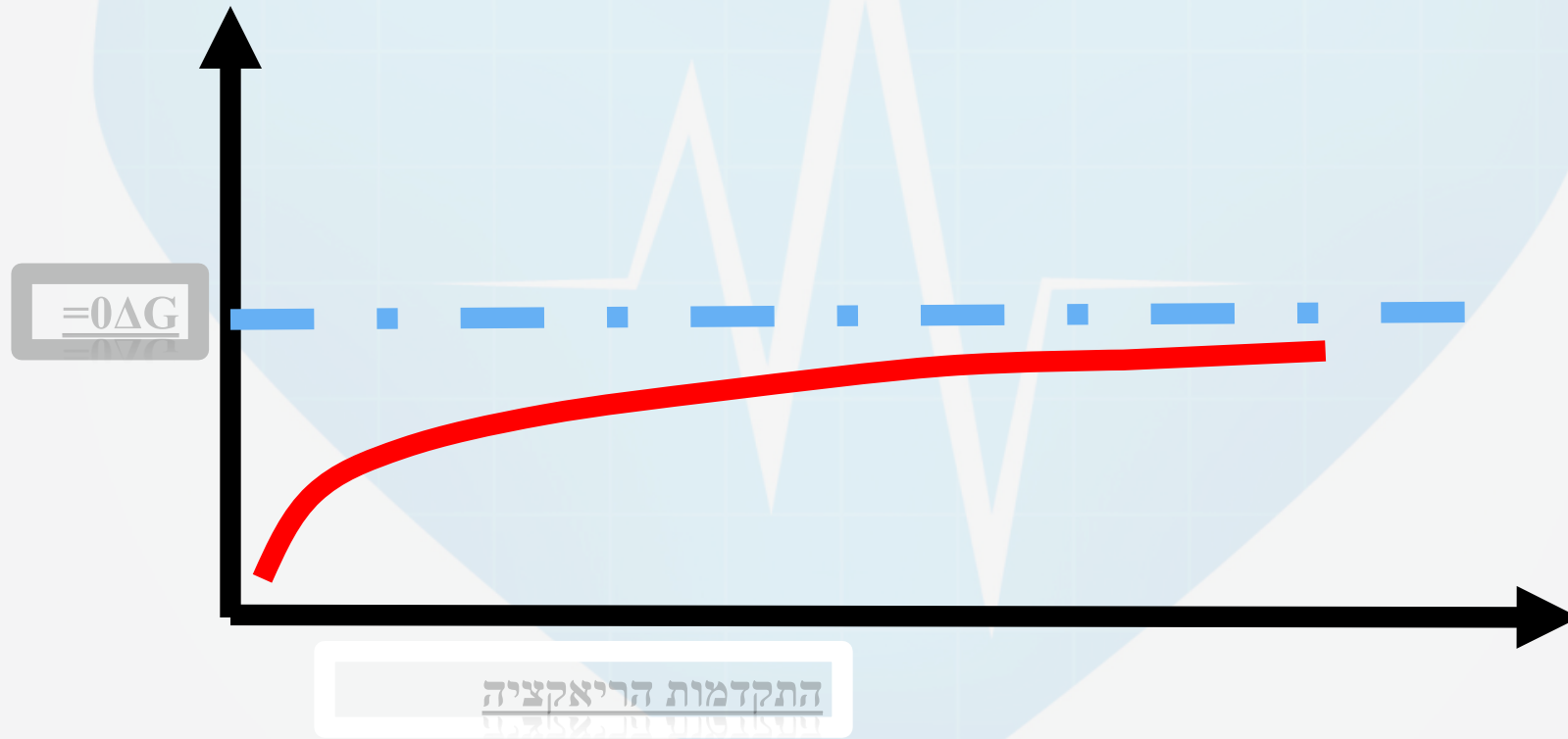
$$\underline{\Delta G = 0}$$

## מצב יציב -

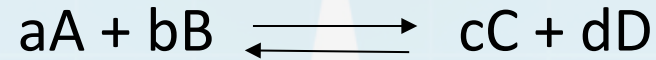
אין שינוי בריכוזי התוצרים והמגיבים, אך ישנה השקעת אנרגיה על מנת  
לשמר את המצב

$$\underline{\Delta G \neq 0}$$

אבל אז נוצרה בעיה בהגדרות...



# והפתרון לבעיה – תנאים סטנדרטיים



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ובשיו"מ  $0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$   $\rightarrow K_{eq}$

# שאלה מספר 7

**מה מהבאים שגוי לגבי השינוי באנרגיה החופשית לפי גיבס?**

- א- השינוי באנרגיה החופשית תלוי הן בריכוזים של המגיבים והן בריכוזים של התוצרים, כמו גם בטבע הריאקציה**
- ב- השינוי באנרגיה החופשית יכול להיות גבוה מהשינוי באנרגיה החופשית בתנאים סטנדרטיים**
- ג- ככל שהשינוי באנרגיה החופשית גדול יותר, כך קצב הריאקציה גבוה יותר**
- ד- השינוי באנרגיה החופשית עשוי להיות נמוך מזה הנמדד בתנאים סטנדרטיים**
- ה- הריאקציה מתרחשת ספונטנית רק אם השינוי באנרגיה החופשית הוא מספר שלילי**

## שאלה מספר 8

בתא שלם, השינוי באנרגיה החופשית של ריאקציה  $\Delta G$  מזורזת אנזימטית שונה באופן משמעותי מהשינוי באנרגיה החופשית של אותה הריאקציה בתנאים סטנדרטים  $\Delta G^0$ . ההסבר הטוב ביותר לכך הוא שבתא שלם:

- א- אנרגיית האקטיבציה שונה באופן ניכר
- ב- הריאקציה בתא היא תמיד סביב שיווי משקל כימי
- ג- אנזימים בתא מבוקרים באופן אלוסטרי
- ד- המגיבים הם לא בריכוז 1 מולאר
- ה- הריאקציות מזורזות על ידי מספר אנזימים במקביל

# חומצה ובסיס

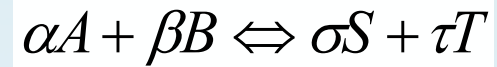
## • חומצה – שלוש הגדרות:

- חומר שבסביבה מימית מעלה את ריכוז יוני המימן
- חומר היודע למסור פרוטון/יון מימן
- לפי הגדרת לואיס – חומר המקבל אלקטרונים (פחות בשימוש בביוכימיה)

## • בסיס – שלוש הגדרות:

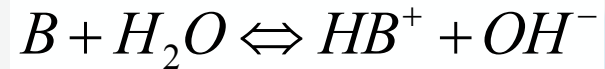
- חומר שבסביבה מימית מעלה את ריכוז יוני ההידרוקסיד
- חומר היודע לקבל פרוטון/יון מימן
- לפי הגדרת לואיס – חומר המוסר אלקטרונים (פחות בשימוש בביוכימיה)
- חומצה ובסיס זוהי הגדרה יחסית ומשלימה – אין חומצה ללא בסיס ולהיפך

# תומצות ובסיסים



$$K = \frac{[S]^\sigma [T]^\tau}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

Equilibrium constant



$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

base ionization  
constant



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

Acid ionization  
constant

$$pK_b = -\log_{10}(K_b)$$

$$pK_a = -\log_{10}(K_a)$$

# חומצות ובסיסים

|                   | Ionization Equilibrium                                                                                                                | Ionization Constant $K$ | pK       |                 |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------|-----------------|
| <b>Acid</b>       |                                                                                                                                       | $K_a =$                 | $pK_a =$ |                 |
| Iodic acid        | $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$                                           | $1.6 \times 10^{-1}$    | 0.80     | Acid strength ↑ |
| Chlorous acid     | $\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$                                         | $1.1 \times 10^{-2}$    | 1.96     |                 |
| Chloroacetic acid | $\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$ | $1.4 \times 10^{-3}$    | 2.85     |                 |
| Nitrous acid      | $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$                                           | $7.2 \times 10^{-4}$    | 3.14     |                 |
| Hydrofluoric acid | $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$                                                 | $6.6 \times 10^{-4}$    | 3.18     |                 |
| Formic acid       | $\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$                                         | $1.8 \times 10^{-4}$    | 3.74     |                 |
| Benzoic acid      | $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$     | $6.3 \times 10^{-5}$    | 4.20     |                 |
| Hydrazoic acid    | $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$                                             | $1.9 \times 10^{-5}$    | 4.72     |                 |
| Acetic acid       | $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$     | $1.8 \times 10^{-5}$    | 4.74     |                 |
| Hypochlorous acid | $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$                                             | $2.9 \times 10^{-8}$    | 7.54     |                 |
| Hydrocyanic acid  | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$                                               | $6.2 \times 10^{-10}$   | 9.21     |                 |
| Phenol            | $\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$                | $1.0 \times 10^{-10}$   | 10.00    |                 |
| Hydrogen peroxide | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$                                   | $1.8 \times 10^{-12}$   | 11.74    |                 |
| <b>Base</b>       |                                                                                                                                       | $K_b =$                 | $pK_b =$ |                 |
| Diethylamine      | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$       | $6.9 \times 10^{-4}$    | 3.16     | Base strength ↑ |
| Ethylamine        | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$             | $4.3 \times 10^{-4}$    | 3.37     |                 |
| Ammonia           | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$                                                     | $1.8 \times 10^{-5}$    | 4.74     |                 |
| Hydroxylamine     | $\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$                                                 | $9.1 \times 10^{-9}$    | 8.04     |                 |
| Pyridine          | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$                  | $1.5 \times 10^{-9}$    | 8.82     |                 |
| Aniline           | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$             | $7.4 \times 10^{-10}$   | 9.13     |                 |

# סקאלת ה-pH

$$pH = -\log_{10}(H_3O^+) = \log_{10}\left(\frac{1}{H_3O^+}\right)$$

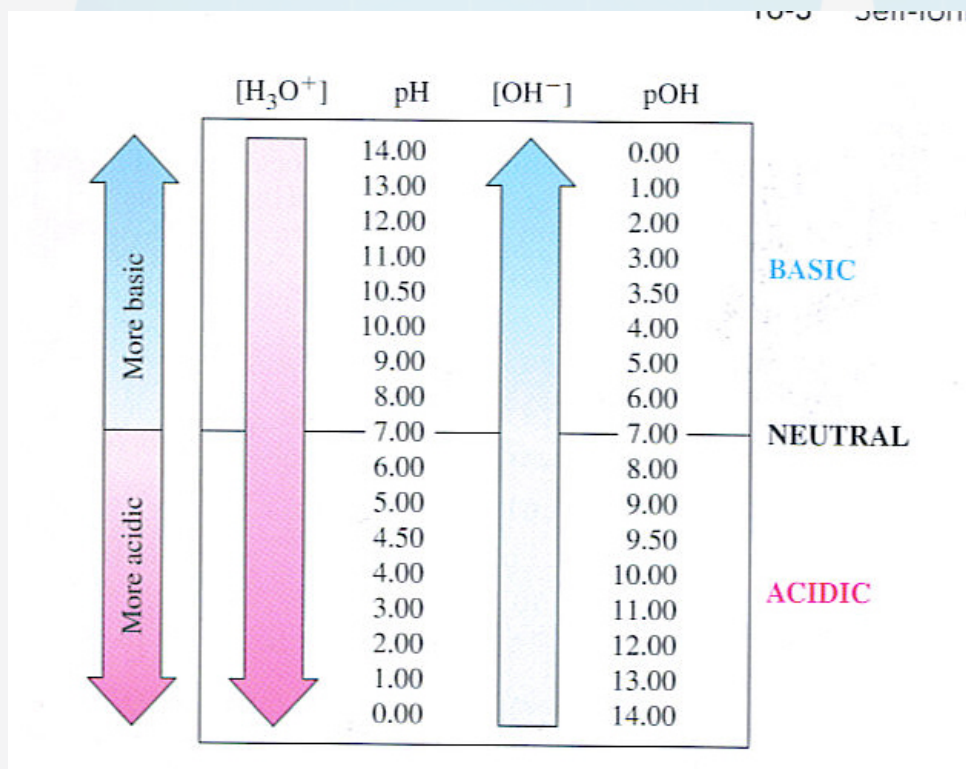


• נייטרליות  $[H_3O^+] = [OH^-]$

•  $pH = pOH$

• בדם  $7.4 =$

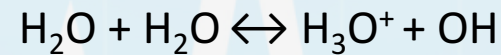
# סקאלת ה-pH



| The pH Scale |    |              |      |
|--------------|----|--------------|------|
| $[H^+] (M)$  | pH | $[OH^-] (M)$ | pOH* |
| $10^0 (1)$   | 0  | $10^{-14}$   | 14   |
| $10^{-1}$    | 1  | $10^{-13}$   | 13   |
| $10^{-2}$    | 2  | $10^{-12}$   | 12   |
| $10^{-3}$    | 3  | $10^{-11}$   | 11   |
| $10^{-4}$    | 4  | $10^{-10}$   | 10   |
| $10^{-5}$    | 5  | $10^{-9}$    | 9    |
| $10^{-6}$    | 6  | $10^{-8}$    | 8    |
| $10^{-7}$    | 7  | $10^{-7}$    | 7    |
| $10^{-8}$    | 8  | $10^{-6}$    | 6    |
| $10^{-9}$    | 9  | $10^{-5}$    | 5    |
| $10^{-10}$   | 10 | $10^{-4}$    | 4    |
| $10^{-11}$   | 11 | $10^{-3}$    | 3    |
| $10^{-12}$   | 12 | $10^{-2}$    | 2    |
| $10^{-13}$   | 13 | $10^{-1}$    | 1    |
| $10^{-14}$   | 14 | $10^0 (1)$   | 0    |

# קבוע הפירוק של המים

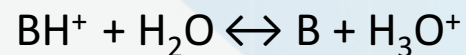
מים עשויים לשמש הן כחומצה והן כבסיס, ולכן מתקיים:



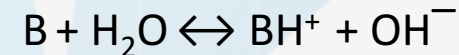
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

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



$$K_a = [\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$$



$$K_b = [\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}]$$

$$K_a \cdot K_b = \{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]\} \cdot \{[\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}]\}$$

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

pH

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

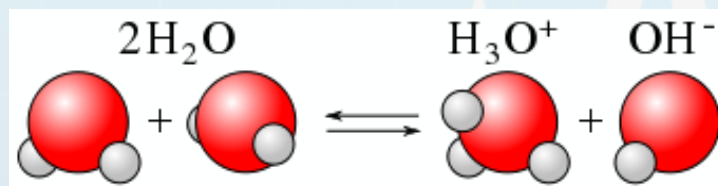
$$\log(K_a \cdot K_b) = \log([H_3O^+][OH^-]) = \log(K_w)$$

$$\log(K_a) + \log(K_b) = \log([H_3O^+]) + \log([OH^-]) = -14$$

$$pK_a + pK_b = pH + pOH = 14$$

## שאלה מס' 4

• ידוע כי  $K_w$  ב  $0^{\circ}\text{C}$  הוא  $10^{-14.94}$  וב-  $75^{\circ}\text{C}$  הוא  $10^{-12.71}$ . מה מהבאים מתאר את ה pH של מים במצב נייטראלי ב  $0^{\circ}\text{C}$ ?



$$K_{eq} = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]^2}$$

$$K_w = [OH^-][H_3O^+]$$

$$pK_w = -\log(kw)$$

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

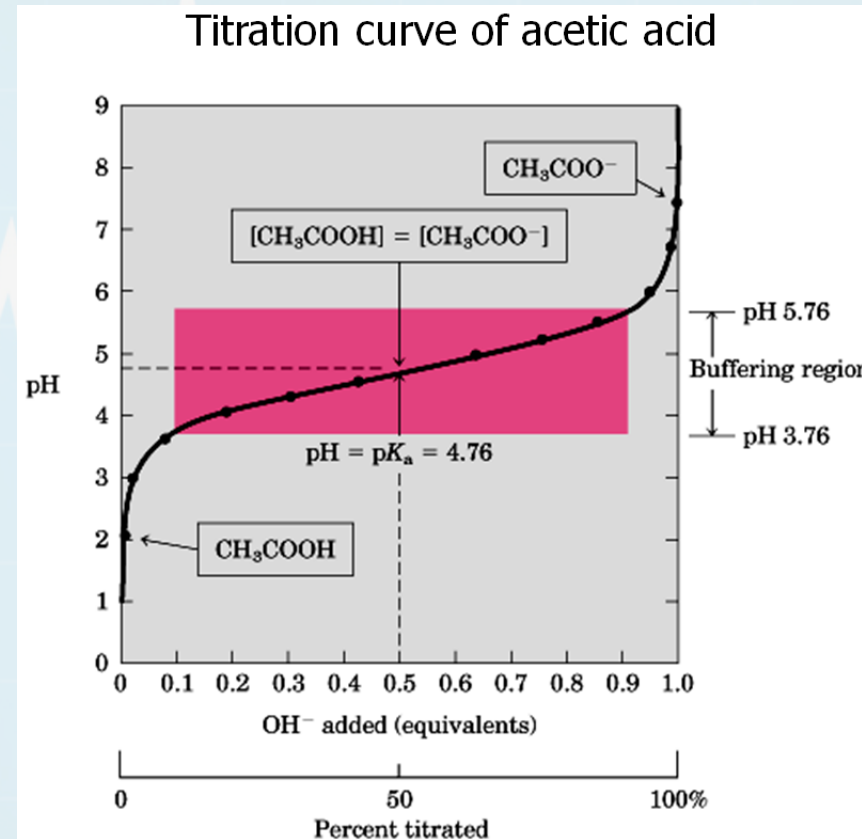
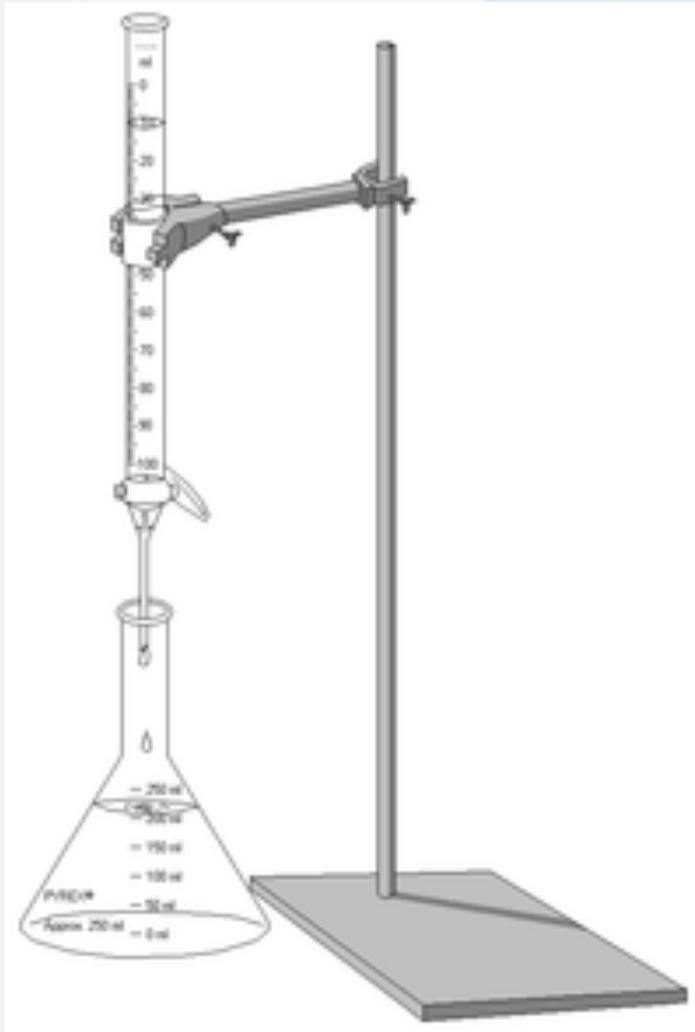
$$[H_3O^+]^2 = 10^{-14.94}, [H_3O^+] = 10^{-7.47}$$

- א- 7
- ב- 14.94
- ג- 12.71
- ד- 7.47
- ה- 6.35

# בופרים

- בופרים הם בעצם תערובת של חומצה חלשה והיון המצומד לה. משימתו העיקרית של הבופר היא לשמור על pH קבוע בתמיסה מסויימת, או למעשה להתנגד לשינויים.
- על מנת להבין את תפקידו של הבופר, יש תחילה להבין לעומק את המנגנון הכימי העומד מאחורי עקומת טיטרציה של חומצה חלשה
- בטיטרציה של בופר, אנחנו מתחילים מ pH הנמוך ביותר האפשרי בניסוי ומעלים בהדרגה את ה pH על ידי בסיס חזק
- הבופר של הדם – ביקרבונאט (כשלעצמו בעל תכונות בסיסיות)

# טיטרציה



## משוואת האנדרסון האסלבך



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{De}]/[\text{Pro}]$$

$$*\text{pOH} = \text{pK}_b + \log[\text{salt}]/[\text{base}]$$

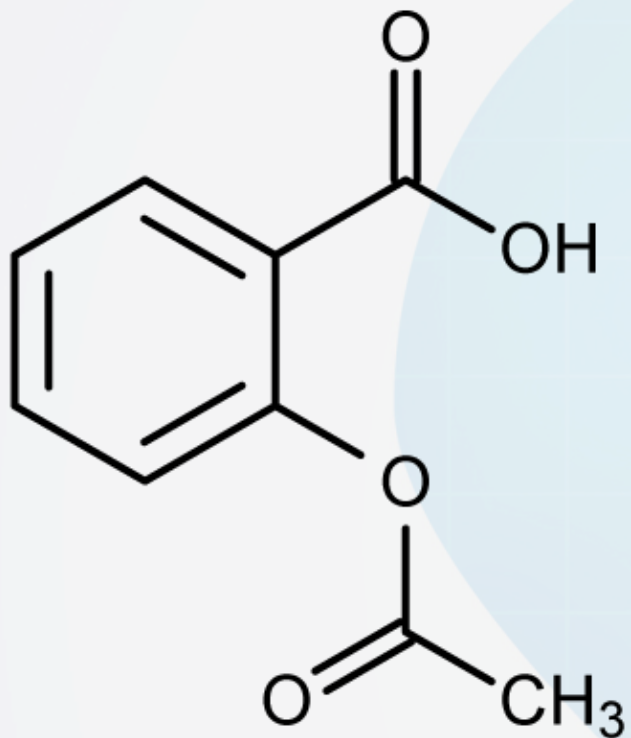
# וכללי האצבע

$\text{pH} < \text{pKa}$     **Protonated** > **Deptonated**

$\text{pH} = \text{pKa}$     **Protonated** = **Deptonated**

$\text{pH} > \text{pKa}$     **Protonated** < **Deptonated**

# שאלה מועד מרץ 2016



אספירין, חומצה סליצילאטית, הינה תרופה נפוצה הניתנת על בסיס יומיומי בקליניקה וניטלת דרך הפה. ידוע כי ה pH בקיבה הוא 1.5 ובמעיים הוא 7.5. ה pKa של אספירין הוא 3.5. היכן נספגת אספירין? בקיבה או במעיים?

א. במעיים

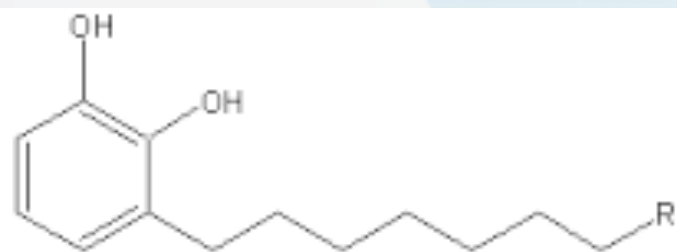
ב. בקיבה

ג. גם בקיבה וגם במעיים

ד. לא ניתן לענות על השאלה

# שאלה מועד מרץ 2016

רעלן הקיסוס בעל מבנה כבתומנה המצורפת ו  $pK_a=8$ . מומלץ להסיר את הרעלן מהעור במהירות האפשרית שכן הוא גורם לכוויה חמורה. מה מהבאים הוא הדרך הטובה ביותר לבצע זאת?



Urushiol I:  $R = -(CH_2)_7-CH_3$   
Urushiol II:  $R = -CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$   
Urushiol III:  $R = -CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$   
Urushiol IV:  $R = -CH=CH-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_3$   
Urushiol V:  $R = -CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$

א. שטיפה במים

ב. שטיפה במים וסבון

ג. שטיפה במים סבון וסודה לשתייה ( $NaHCO_3$ )

ד. שטיפה במים סבון וחומץ ( $CH_3COOH$ )

# חמצון חיזור

- חומר מתמצן – חומר המושך אלקטרונים בתגובה כימית
- חומר מחזר – חומר המוסר אלקטרונים בתגובה כימית
- מכאן, שהחומר המתמצן – מסרו לו אלקטרונים ולכן עובר תהליך של חיזור, ואילו החומר המחזר שלקחו לו אלקטרונים עובר תהליך חמצון
- כיצד נדע האם התרחשה תגובה כימית מסוג חמצון חיזור? נראה שינוי במספרי החמצון של אטום מסויים, כל אטום, במעבר ממגיבים לתוצרים.
- שימו לב שגם אם עברו פרוטונים, במידה ועברו אלקטרונים ומס' החמצון השתנה – מדובר בתגובת חמצון חיזור

# מספרי חמצון

- מספר החמצון של אטום במצב יסוד הוא 0
- מס' החמצון של מולקולה שלמה הוא סכום מספרי החמצון של כלל האטומים במולקולה
- מספר החמצון של מולקולה שלמה חייב להסתכם למטען החשמלי על אותה מולקולה
- למעט מקרים יוצאי דופן, מימן מקבל תמיד +1
- למעט מקרים יוצאי דופן, חמצן מקבל תמיד -2

| Species                | O.S. |
|------------------------|------|
| $\text{NO}_3^-$        | +5   |
| $\text{N}_2\text{O}_4$ | +4   |
| $\text{NO}_2^-$        | +3   |
| NO                     | +2   |
| $\text{N}_2\text{O}$   | +1   |
| $\text{N}_2$           | 0    |
| $\text{NH}_2\text{OH}$ | -1   |
| $\text{N}_2\text{H}_4$ | -2   |
| $\text{NH}_3$          | -3   |

This species cannot be oxidized further.

This species cannot be reduced further.

# אלקטרו-כימיה

- בכל ריאקציית חמצון חיזור, קיימת אנודה בה יושב החומר המחזור שעובר תהליך חמצון, וקטודה – שבה יושב החומר המחמצן ועובר תהליך חיזור
- ניתן למדוד את המתח החשמלי

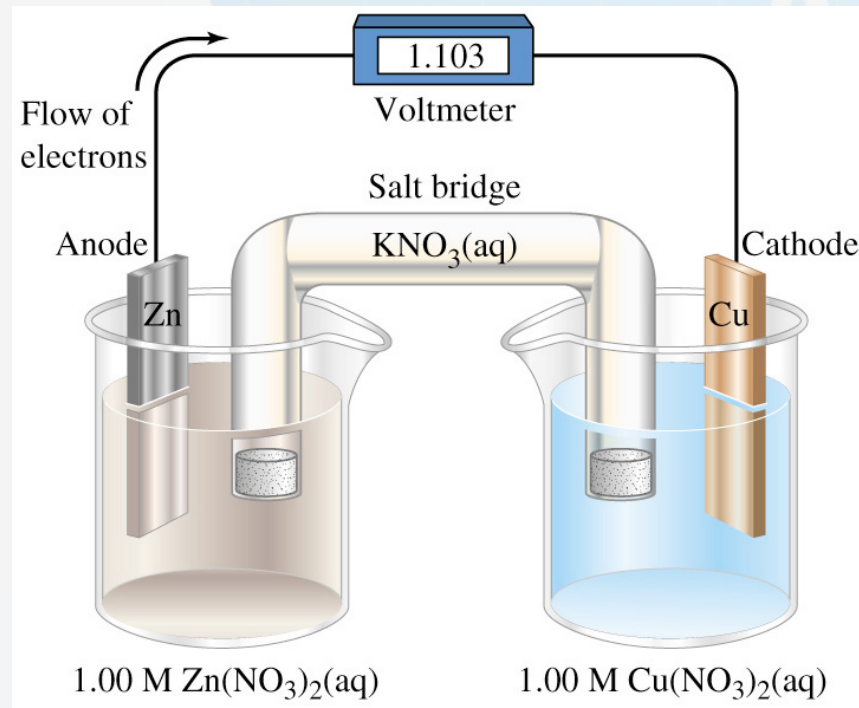
על ידי וולט-מטר

רעיונית, נכון לחלק את ריאקציית

חמצון החיזור ל-2 ריאקציות נפרדות

חצי ריאקצית החמצון

חצי ריאקציה החיזור



**TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C**

| Reduction Half-Reaction                                                                                                                                        | $E^\circ, \text{V}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| <b>Acidic solution</b>                                                                                                                                         |                     |
| $\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$                                                                                  | +2.866              |
| $\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                            | +2.075              |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$                                                            | +2.01               |
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                                      | +1.763              |
| $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                | +1.51               |
| $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                   | +1.455              |
| $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$                                                                                | +1.358              |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | +1.33               |
| $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                   | +1.23               |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                                                 | +1.229              |
| $2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                  | +1.20               |
| $\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$                                                                                | +1.065              |
| $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                       | +0.956              |
| $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$                                                                                      | +0.800              |
| $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$                                                                             | +0.771              |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$                                                | +0.695              |
| $\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$                                                                                  | +0.535              |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$                                                                                 | +0.340              |
| $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$                  | +0.17               |
| $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$                                                                           | +0.154              |
| $\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$                                                     | +0.14               |
| $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$                                                                                  | 0                   |
| $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$                                                                                 | -0.125              |
| $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$                                                                                 | -0.137              |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$                                                                                 | -0.440              |
| $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$                                                                                 | -0.763              |
| $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$                                                                                 | -1.676              |
| $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$                                                                                 | -2.356              |
| $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$                                                                                      | -2.713              |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$                                                                                 | -2.84               |
| $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$                                                                                        | -2.924              |
| $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$                                                                                      | -3.040              |
| <b>Basic solution</b>                                                                                                                                          |                     |
| $\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$                           | +1.246              |
| $\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$                      | +0.890              |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$                                                | +0.401              |
| $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$                                                | -0.828              |

# אלקטרו-כימיה

על מנת לבצע סטנדרטיזציה, חישבו עבור כל מולקולה בטבע את פוטנציאל חמצון החיזור שלה מול מימן, שהוגדר כ-0.  
פוטנציאל ה- $E^\circ = \text{REDOX}$  הוא הנטייה של חמור לעבור ריאקציית חיזור, כלומר ככל שהפוטנציאל גבוה יותר – כך החומר הוא מחמצן חזק יותר

$$\Delta \varepsilon^\circ_{\text{cell}} = \varepsilon^\circ_{\text{מחמצן}} - \varepsilon^\circ_{\text{מחזר}}$$

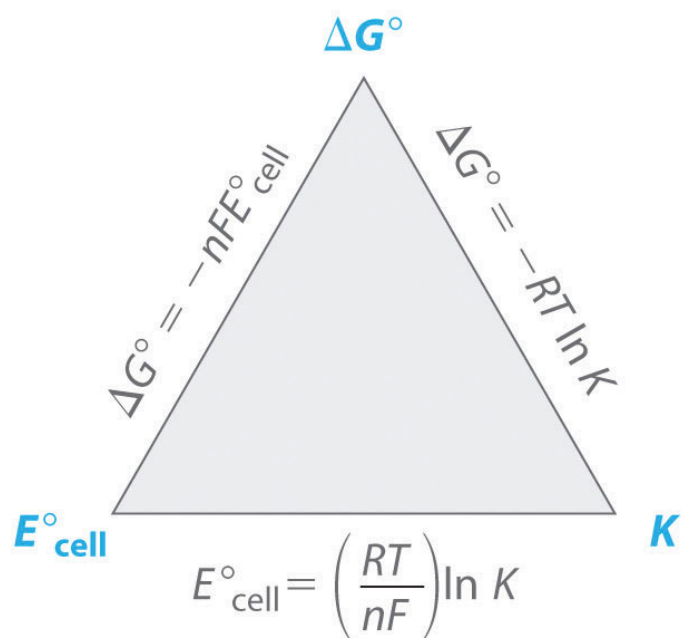
# שאלה

|                                                                             |               |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>Fumarate + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → succinate</b>               | <b>0.031</b>  |
| <b>Oxaloacetate + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → malate</b>              | <b>-0.166</b> |
| <b>Pyruvate + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → lactate</b>                 | <b>-0.185</b> |
| <b>Acetaldehyde + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → ethanol</b>             | <b>-0.197</b> |
| <b>NAD<sup>+</sup> + H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → NADH</b>              | <b>-0.320</b> |
| <b>Acetoacetate + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → β - hydroxybutyrate</b> | <b>-0.346</b> |

- מי מבין ריאקציות חמצון החיזור הבאות היא ספונטנית כפי שכתובה? יש להניח כי מתקיימים תנאים סטנדרטיים.

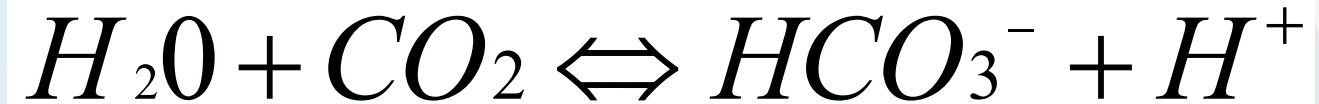
|                                                                                         | <b>ΔE<sup>0'</sup>(V)</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| • <b>A. Malate + NAD<sup>+</sup> → oxaloacetate + NADH + H<sup>+</sup></b>              | <b>-0.154</b>             |
| • <b>B. Acetoacetate + NADH + H<sup>+</sup> → β - hydroxybutyrate + NAD<sup>+</sup></b> | <b>-0.026</b>             |
| • <b>C. Pyruvate + β - hydroxybutyrate → lactate + acetoacetate</b>                     | <b>0.161</b>              |
| • <b>D. Malate + pyruvate → oxaloacetate + lactate</b>                                  | <b>-0.019</b>             |
| • <b>E Acetaldehyde + succinate → ethanol + fumarate</b>                                | <b>-0.228</b>             |

# וכל המדדים התרמודינמיים מתחברים



| $\Delta G^\circ$ | $E^\circ_{\text{cell}}$ | $K$   | Direction of Reaction                  |
|------------------|-------------------------|-------|----------------------------------------|
| $< 0$            | $> 0$                   | $> 1$ | spontaneous in forward direction       |
| $> 0$            | $< 0$                   | $< 1$ | spontaneous in reverse direction       |
| $0$              | $0$                     | $1$   | no net reaction: system at equilibrium |

# שאלה



בהינתן כי הריאקציה הנ"ל מתבצעת במערכת סגורה עם פחמן דו חמצני במצב גזי , בתמיסה מיימית, ובהינתן כי הריאקציה הורשתה להגיע לשיווי משקל כימי, כיצד ניתן להגביר את ייצור הביקרבונאט?

- א- הוספת חומצה אצטית
- ב- הוספה של האנזים Carbonic anhydrase המזרז את הריאקציה הנ"ל
- ג- העלאת ה pH של הסביבה המימית
- ד- הפחתה של הלחץ החלקי של פחמן דו חמצני