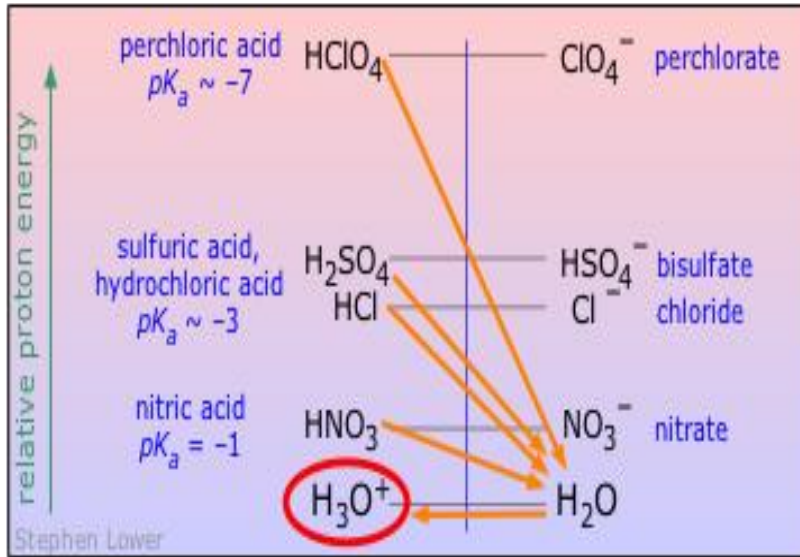


# ACID-BASE EQUILIBRIA IN WATER

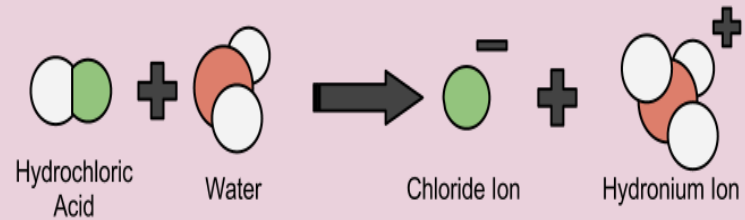
## Importance of Weak Acids and Weak Bases in Pharmacy and Medicine

**Rubin Gulaboski**

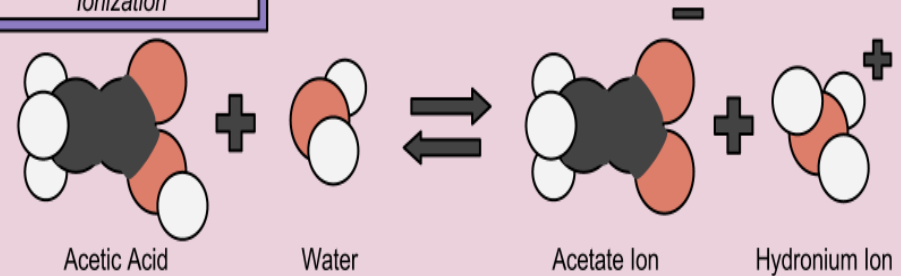
Goce Delcev University, Stip, Macedonia



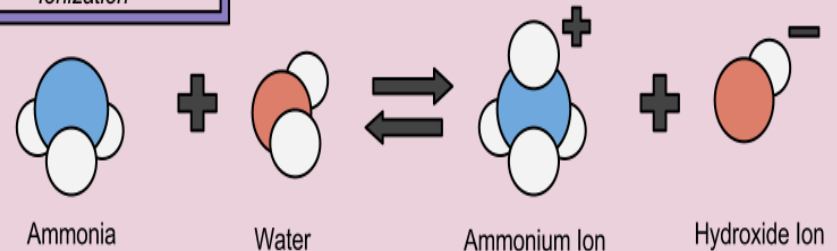
### Acid and Base Ionization Equations



A Strong Acid - Complete Ionization



A Weak Acid - Partial Ionization



A Weak Base - Partial Ionization

### Acid-Base Equilibria

L.O.: To be able to explain what a buffer is.  
To be able to explain how a buffer works.



# Киселини и Бази

*ШТО Е ВАЖНО ДА НАУЧИМЕ ВО ОВИЕ ЛЕКЦИИ*

- Природа на киселини и бази
- рамнотежа во раствори на киселини и јачина на киселини
- скала на рН
- Пресметување на рН на СИЛНИ Киселини
- Пресметување на рН на СЛАБИ Киселини
- Бази (Хидроксиди)
- Поли-протонски киселини
- пресметување на МАСА на активна компонента во лекови преку мерење САМО на рН!!!**
- пресметки на константи на дисоцијација на лекови**

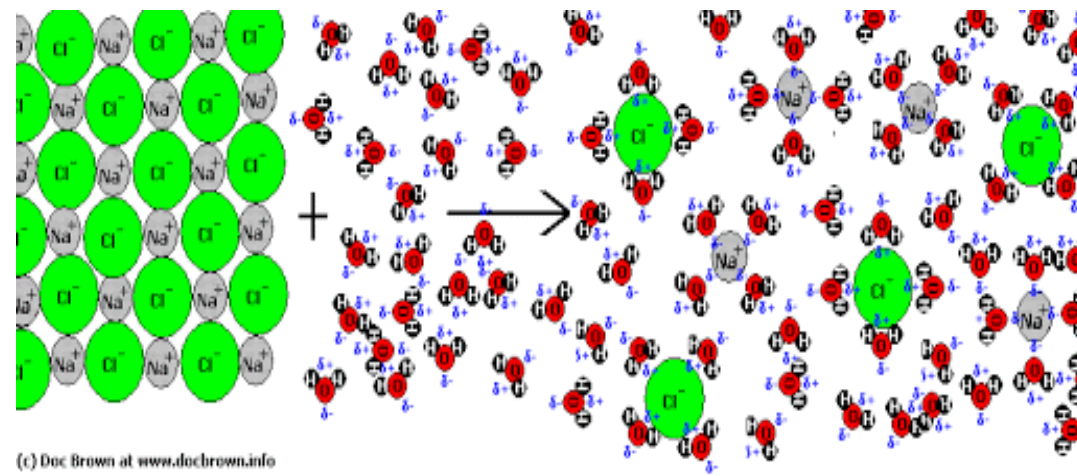
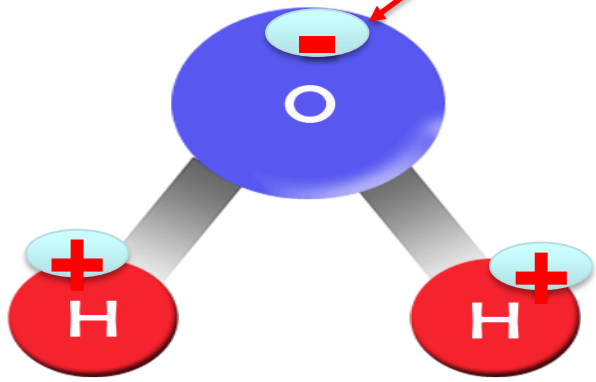
ДА ЗАПАМТИМЕ И НИКОГАШ ДА НЕ ЗАБОРАВИМЕ!!!!!!

-ЈОНИТЕ ШТО СЕ НОСИТЕЛИ НА  
**КИСЕЛИНСКИТЕ СВОЈСТВА** ВО  
ВОДЕНИТЕ РАСТВОРИ се  
ВОДОРОДНИТЕ ЈОНИ т.е.  $H^+$  јоните (или  $H_3O^+$  јони), што  
уште се нарекуваат и ПРОТОНИ (или хидрониум јони  $H_3O^+$ )

-ЈОНИТЕ ШТО СЕ НОСИТЕЛИ НА БАЗНИТЕ СВОЈСТВА  
ВО  
ВОДЕНИТЕ РАСТВОРИ се  
ХИДРОКСИДНИТЕ ЈОНИ т.е.  $OH^-$  јоните,

# МНОООГУ ВАЖНОООО!!!! ВОДАТА Е ПОЛАРНА МОЛЕКУЛА (има + и -)

Сите Јони и МОЛЕКУЛИ кога се раствораат во вода, ТИЕ СЕ ОБИКОЛЕНИ Или ХИДРАТИРАНИ со молекули на вода, а не стојат слободни И независни!!!



(c) Doc Brown at [www.docbrown.info](http://www.docbrown.info)

A diagram showing three types of water molecules. On the left is a simple water molecule (H<sub>2</sub>O). In the middle is a hydrated cation, where a blue sphere is surrounded by several water molecules. On the right is a hydrated anion, where a green sphere is surrounded by several water molecules.

Water molecule      Hydrated cation      Hydrated anion

A diagram showing the hydration of a cation and an anion. On the left, a blue sphere with a plus sign (+) is surrounded by water molecules with their red oxygen atoms facing the cation. On the right, a red sphere with a minus sign (-) is surrounded by water molecules with their blue hydrogen atoms facing the anion.

**Hydration**  
MCAT-Review.org

# Киселини и бази, теории и дефиниции

## Дефиниции

1. Arrhenius-ова теорија
  - **КИСЕЛИНИ** се ДОНОРИ на  $H^+$  јони
  - **БАЗИ** СЕ донори на  $OH^-$  јони
2. Arrhenius-ова проширена дефиниција
  - Киселините ја зголемуваат концентрацијата на  **$[H^+]$  јони во ВОДЕН РАСТВОР во однос на чистата вода**
  - **БАЗИТЕ** ја зголемуваат концентрацијата на  **$[OH^-]$  јоните во воден раствор во однос на чистата вода**
3. Brønsted-Lowry-ева теорија за киселини и бази(1923)
  - **КИСЕЛИНИТЕ СЕ ДОНОРИ НА  $H^+$  јони**
  - **БАЗИТЕ СЕ** се АКЦЕПТОРИ НА  $H^+$  јони



Arrhenius  
1903  
Nobel Prize

# Киселини и Бази

Brønsted-Lowry-ева теорија за киселини и бази

А Brønsted-Lowry-ева **КИСЕЛИНА** е супстанца што *ДОНИРА*  $H^+$  јон, т.е., proton).

А Brønsted-Lowry-ева **БАЗА** е супстанца што може *ДА ПРИМИ*  $H^+$  јон.

Киселините и базите постојат како т.н. **КОНЈУГИРАН** *киселинско* - *базен* пар.

# Што е тоа КОЊУГИРАНА БАЗА и Коњугирана киселина?

--Коњугирана база – одземи  $H^+$  јон од **киселината**

--Коњугирана киселина додади  $H^+$  на **базата**

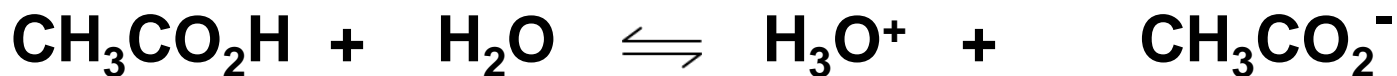
примери

1.  $OH^-$  е коњугирана база од....

2.  $H_2O$  е коњугирана база од...

3.  $H_2O$  е коњугирана киселина од...

4.  $H_3O^+$  (или  $H^+$ ) е коњугирана киселина од



оцетна киселина

ацетатен анјон

парови

1

2

2

1

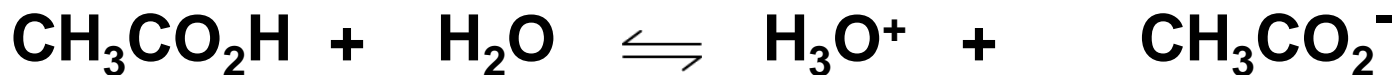
киселина

база

киселина

база

#1



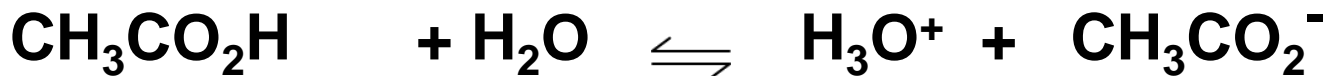
киселина

база

Коњугирана  
киселина на  
H<sub>2</sub>O

Коњугирана база  
на CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H

#2



Коњугирана  
киселина на  
CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Коњугирана  
база на H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

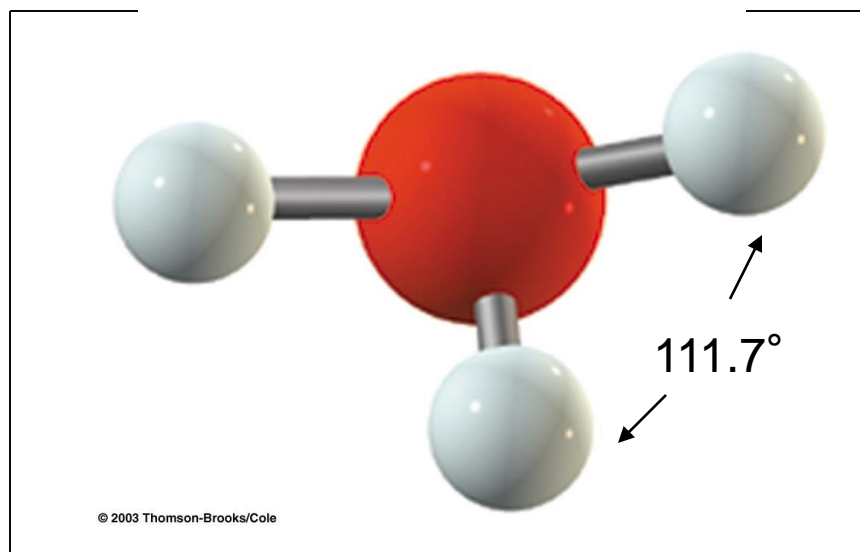
киселина

база

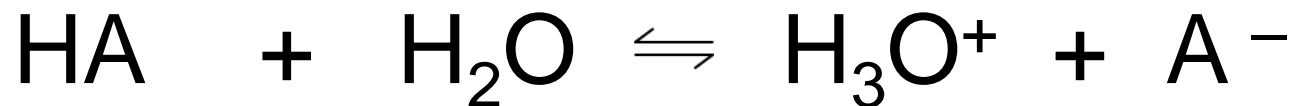


# НОМЕНКЛАТУРА

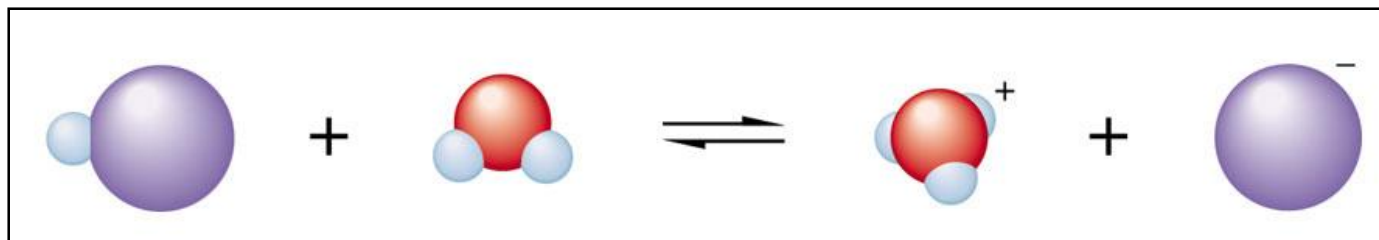
Во вода  $\text{H}^+$  јонот (протонот) е ХИДРАТИРАН со молекули вода и е во форма на  $\text{H}_3\text{O}^+$  јон што се нарекува **ХИДРОНИУМ ЈОН**. Хидрониум јонот има иста геометрија како  $\text{NH}_3$ .



+



**HA = е, на пример, HCl**

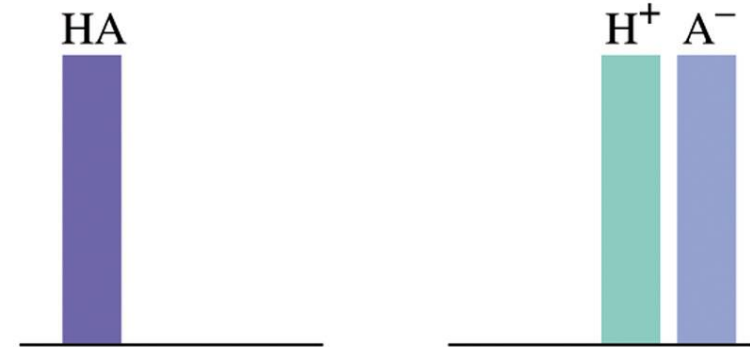


- **Постои НАТПРЕВАР кој** да го прими протонот помеѓу двете базе т.е. Меѓу  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{A}^-$
- ДОКОЛКУ  $\text{H}_2\text{O}$  е појака база од  $\text{A}^-$ , тогаш рамнотежата е поместена на десно.
- Доколку, пак,  $\text{A}^-$  е појака база од  $\text{H}_2\text{O}$ , тогаш рамнотежата е поместена на левата страна.

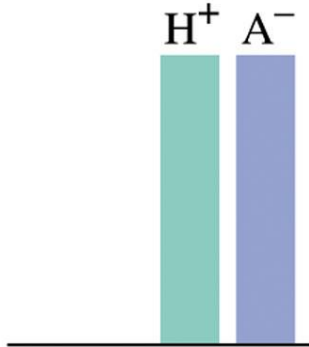
**ЈАЧИНА НА КИСЕЛИНИТЕ:** графички приказ за јачината на две различни по јачина киселини во воден раствор.

Во рамнотежа  
После  
дисоцијација

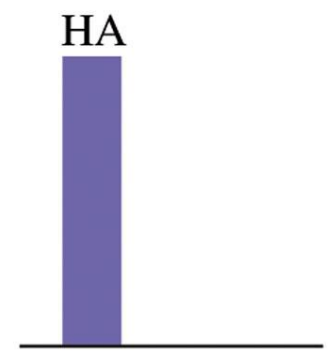
Пред дисоцијација



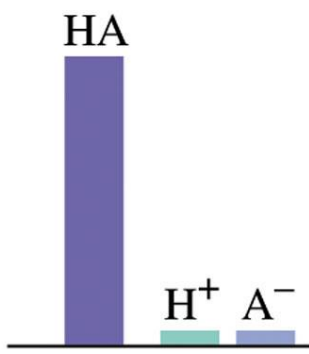
(a)



(a)



(b)

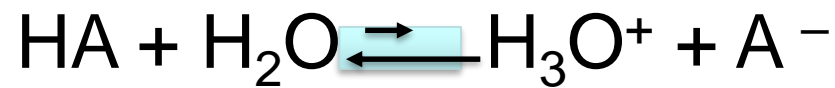


(b)

А. **СИЛНА КИСЕЛИНА:**  
рамнотежата е поместена десно



Б. **СЛАБА КИСЕЛИНА:**  
рамнотежата е лево



Кога дадена киселина се раствора во вода, тогаш  
КИСЕЛИНАТА ДАВА Протон  $H^+$  јон на водата



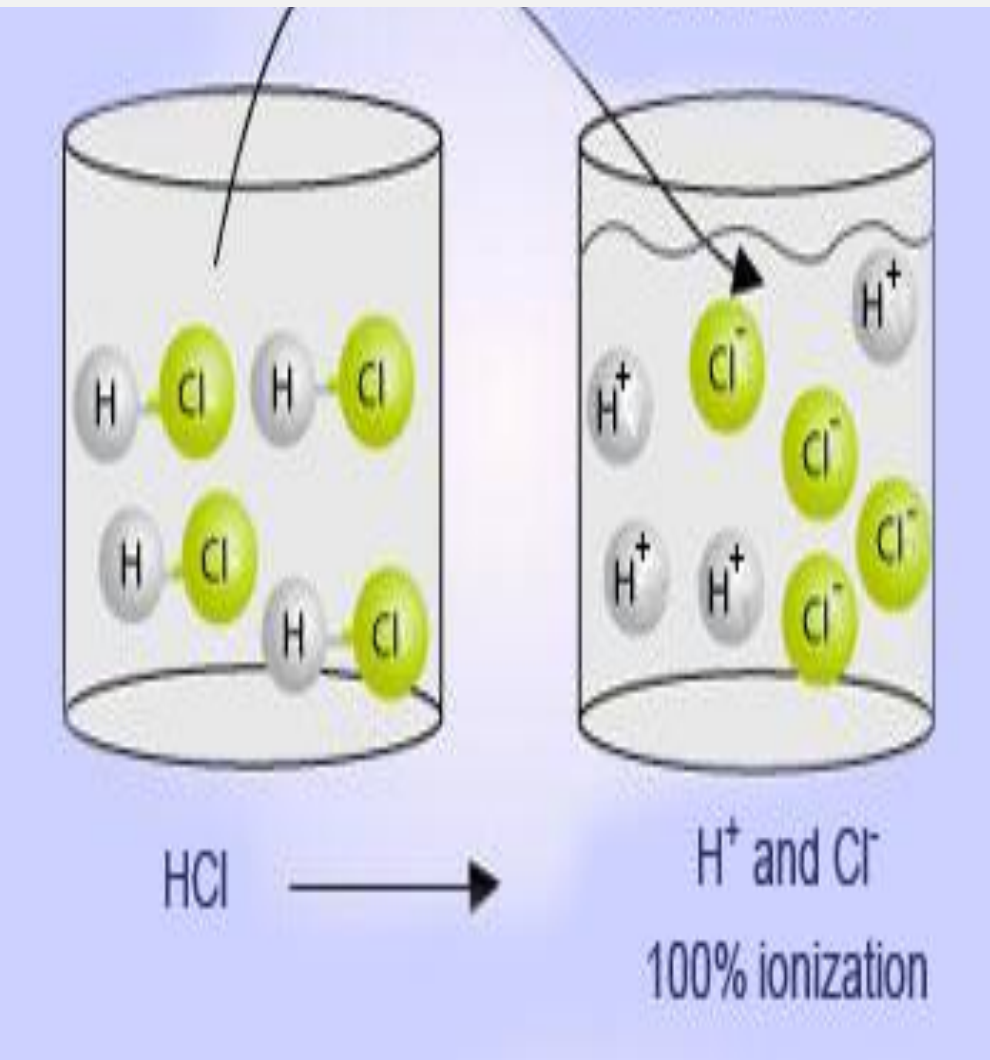
Јонот што се формира кога  $H^+$  дисоцира од киселината  
Се присоединува кон водата е  $H_3O^+$  ХИДРОНИУМ ЈОН

СИЛНИ КИСЕЛИНИ се тие што се ЦЕЛОСНО  
ДИСОЦИРАНИ кога ќе се растворот во вода  
И НЕ ПОСТОЈАТ НЕДИСОЦИРАНИ ОРИГИНАЛНИ  
МОЛЕКУЛИ ОД КИСЕЛИНАТА ВО РАСТВОРОТ

СЛАБИ КИСЕЛИНИ се тие што ДЕЛУМНО СЕ  
ДИСОЦИРАНИ кога ќе се растворот во вода  
И во растворот ПОСТОЈАТ и НЕДИСОЦИРАНИ ОРИГИНАЛНИ  
МОЛЕКУЛИ ОД КИСЕЛИНАТА

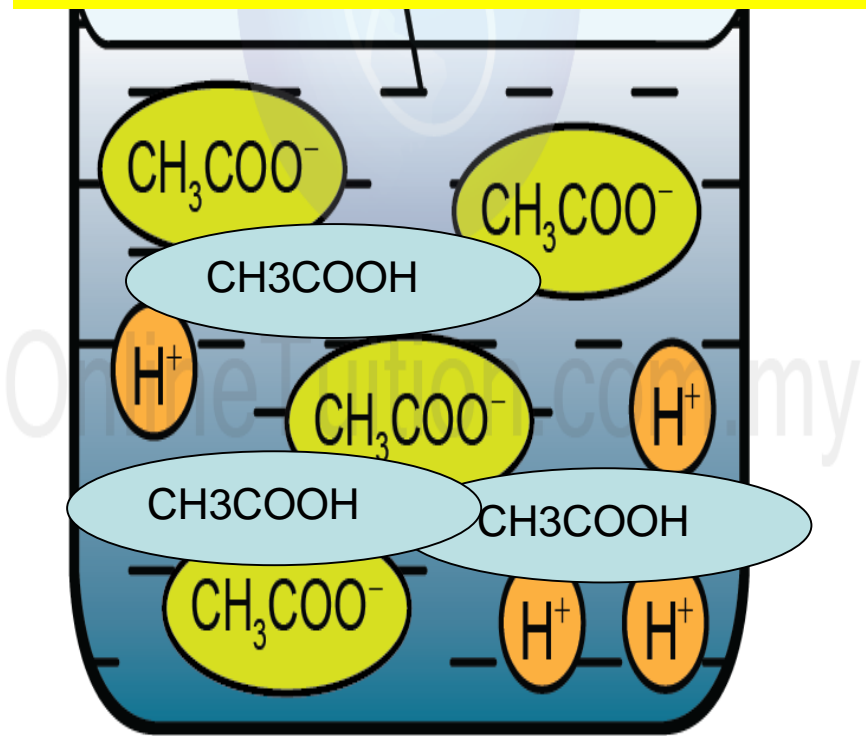
$HCN$ ;  $HNO_2$ ;  $H_3PO_4$ ;  $H_2S$ ;  $CH_3COOH$  се слаби киселини

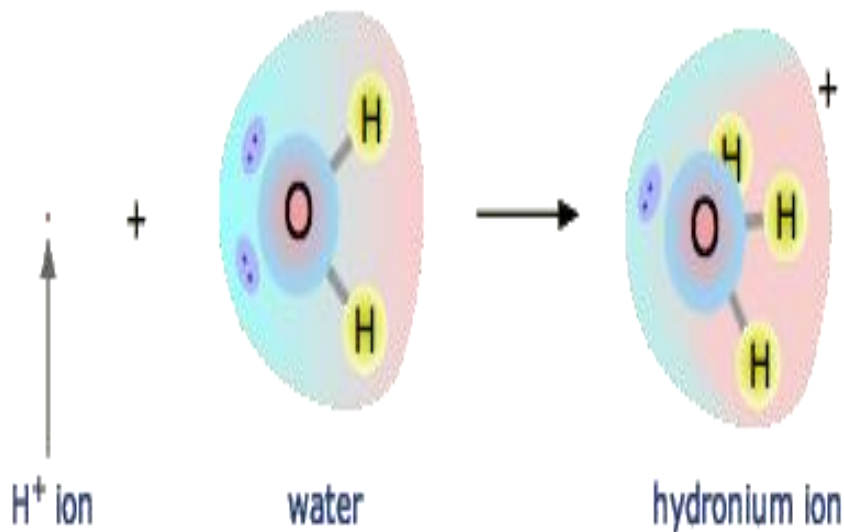
СИЛНА КИСЕЛИНА---е  
ЦЕЛОСНО ДИСОЦИРАНА во вода  
Пример HCl во вода



СЛАБА КИСЕЛИНА---е  
**ДЕЛУМНО ДИСОЦИРАНА**

во вода  
Пример CH<sub>3</sub>COOH во вода  
Има МНОГУ НЕДОСИЦИРАНИ  
Молекули на CH<sub>3</sub>COOH  
И тие недисоцирани молекули  
НЕ ПРИДОНЕСУВААТ КОН  
Киселоста на растворот





**ЗАПАМТИ!!!**

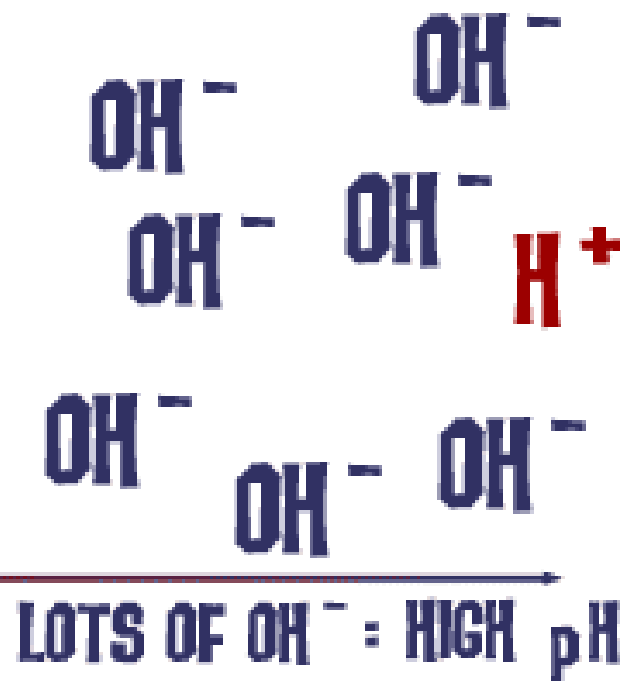
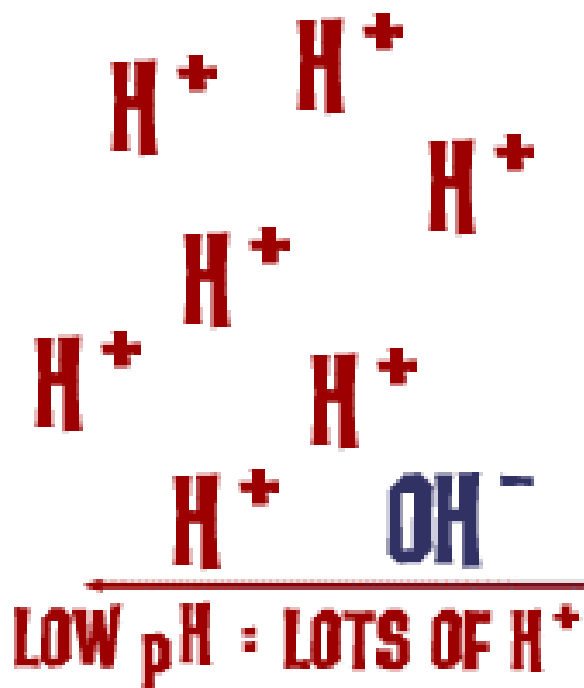
**НОСИТЕЛИ НА КИСЕЛИНСКИ СВОЈСТВА СЕ**

**ХИДРОНИУМ  $\text{H}_3\text{O}^+$  ЈОНИ**

**(а не се и недисоцираните молекули на киселините)!**

На **БАЗНИ СВОЈСТВА**

Носители се  **$\text{OH}^-$  јоните!**



# ЗАПАМТИ: !!!!!

**-КВАНТИТАТИВНА МЕРКА ЗА ЈАЧИНАТА НА КИСЕЛИНИТЕ Е ВРЕДНОСТА НА НИВНАТА КОНСТАНТА НА ДИСОЦИЈАЦИЈА (т.е. На КОНСТАНТАТА НА РАМНОТЕЖА НА ТАА КИСЕЛИНА КОГА Е РАСТВОРЕНА ВО ВОДЕН РАСТВОР) “ $K_a$ ”**

**....колку вредноста на Константата на дисоцијација  $K_a$  е ПОГОЛЕМА, Толку е ПОСИЛНА дадена киселина и обратно.**

**ВАЖНО: КОНСТАНТАТА НА ДИСОЦИЈАЦИЈА МОЖЕ да БИДЕ ПОМАЛА од 1, НО НЕ МОЖЕ да БИДЕ ПОМАЛА од НУЛА!!! Т.е. Константата на дисоцијација НИКОГАШ НЕ МОЖЕ да БИДЕ НЕГАТИВЕН БРОЈ!!!!!!**

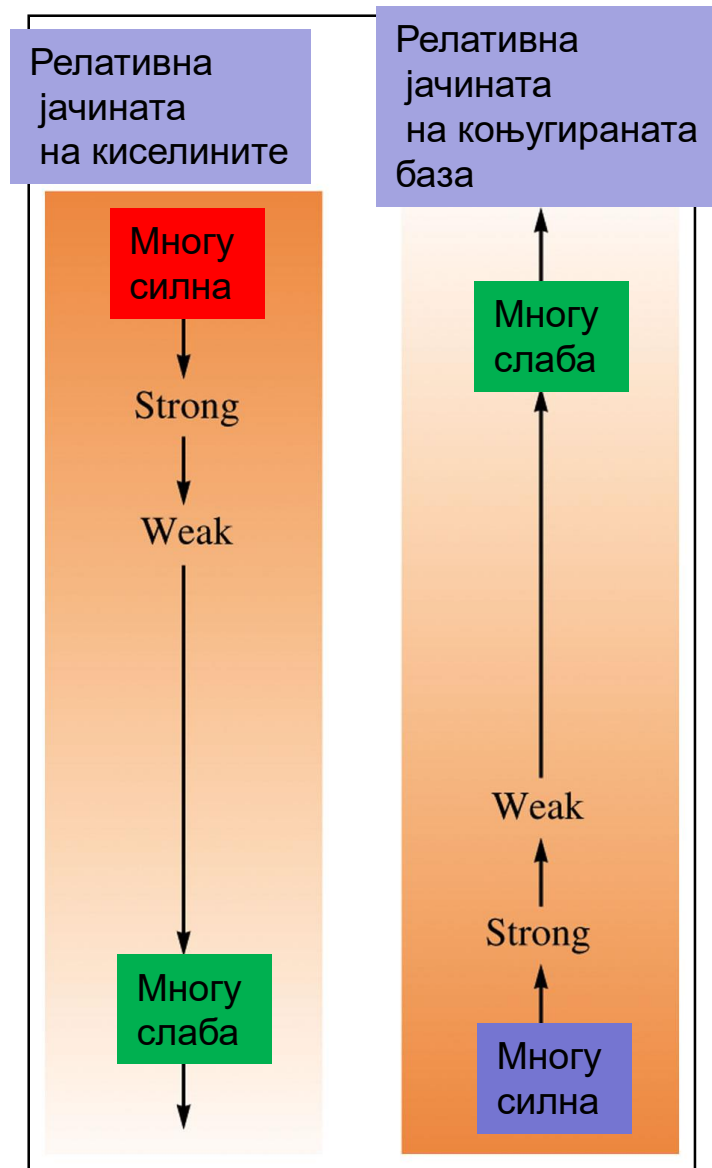
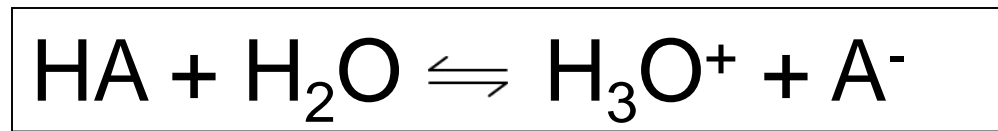
**Пример.**

**Киселината  $HA$  има константа на дисоцијација од  $10^{-1} \text{ mol/L}$**

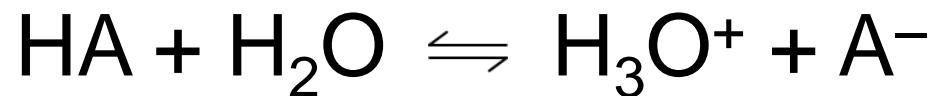
**Киселината  $HB$  има константа на дисоцијација  $0.001 \text{ mol/L}$**

**Која од овие две киселини е посилна?**

# Релација меѓу јачината на киселината и на нејзината коњугирана база







Е Исто како да имаме



TABLE 7.2

**Вредности на  $K_a$  за некои монопротонски киселини**

Formula	Name	Value of $K_a$
$\text{HSO}_4^-$	Hydrogen sulfate ion	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HClO}_2$	Chlorous acid	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	Monochloroacetic acid	$1.35 \times 10^{-3}$
$\text{HF}$	Hydrofluoric acid	$7.2 \times 10^{-4}$
$\text{HNO}_2$	Nitrous acid	$4.0 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetic acid	$1.8 \times 10^{-5}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hydrated aluminum(III) ion	$1.4 \times 10^{-5}$
$\text{HOCl}$	Hypochlorous acid	$3.5 \times 10^{-8}$
$\text{HCN}$	Hydrocyanic acid	$6.2 \times 10^{-10}$
$\text{NH}_4^+$	Ammonium ion	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{HOC}_6\text{H}_5$	Phenol	$1.6 \times 10^{-10}$

↑  
Increasing acid strength

# $K_a$ е константа на АЦИДИТЕТ кај киселините

TABLE 8-2

Константи на киселост на некои киселини на 25C

Acid	Formula	Conjugate Base	$K_a$	$pK_a$
Hydriodic	HI	$I^-$	$\approx 10^{11}$	$\approx -11$
Hydrobromic	HBr	$Br^-$	$\approx 10^9$	$\approx -9$
Perchloric	$HClO_4$	$ClO_4^-$	$\approx 10^7$	$\approx -7$
Hydrochloric	HCl	$Cl^-$	$\approx 10^7$	$\approx -7$
Chloric	$HClO_3$	$ClO_3^-$	$\approx 10^3$	$\approx -3$
Sulfuric (1)	$H_2SO_4$	$HSO_4^-$	$\approx 10^2$	$\approx -2$
Nitric	$HNO_3$	$NO_3^-$	$\approx 20$	$\approx -1.3$
Hydronium ion	$H_3O^+$	$H_2O$	1	0.0
Urea acidium ion	$(NH_2)CONH_3^+$	$(NH_2)_2CO$ (urea)	$6.6 \times 10^{-1}$	0.18
Iodic	$HIO_3$	$IO_3^-$	$1.6 \times 10^{-1}$	0.80
Oxalic (1)	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	$5.9 \times 10^{-2}$	1.23
Sulfurous (1)	$H_2SO_3$	$HSO_3^-$	$1.5 \times 10^{-2}$	1.82
Sulfuric (2)	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{-2}$	1.92
Chlorous	$HClO_2$	$ClO_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96
Phosphoric (1)	$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	$7.5 \times 10^{-3}$	2.12
Arsenic (1)	$H_3AsO_4$	$H_2AsO_4^-$	$5.0 \times 10^{-3}$	2.30
Chloroacetic	$ClCH_2COOH$	$ClCH_2COO^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85
Hydrofluoric	HF	$F^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18
Nitrous	$HNO_2$	$NO_2^-$	$4.6 \times 10^{-4}$	3.34
Formic	$HCOOH$	$HCOO^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74

Кај киселините и базите се дефинираат и параметри  $pK_a$  и  $pK_b$ , што се дефинирани со изразите:

**За киселините:**

$$pK_a = -\log(K_a) \text{ или } K_a = 10^{-pK_a}$$

**За базите**

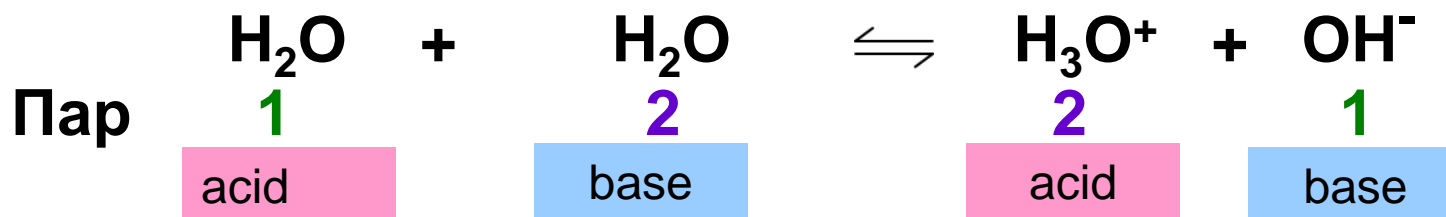
$$pK_b = -\log(K_b) \text{ или } K_b = 10^{-pK_b}$$

$pK_a$  и  $pK_b$  СЕКОГАШ се позитивни (за слаби киселини)

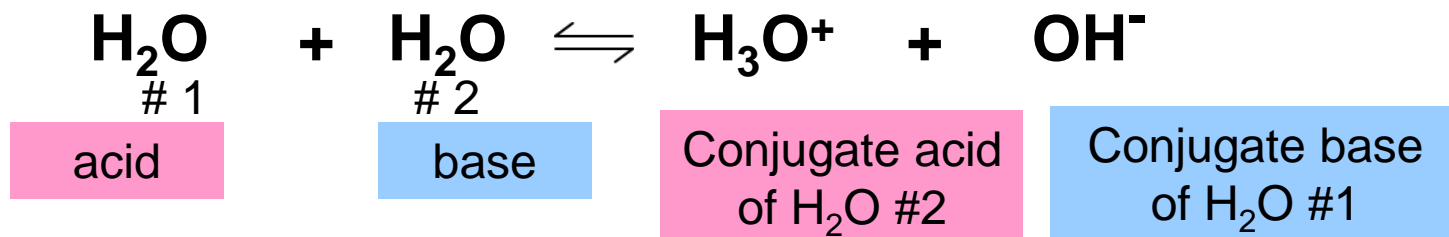
На 25 С за еден КИСЕЛИНСКО-базен пар (пример за оцетна киселина и ацетатниот јон) важи релацијата

$$pK_a + pK_b = 14$$

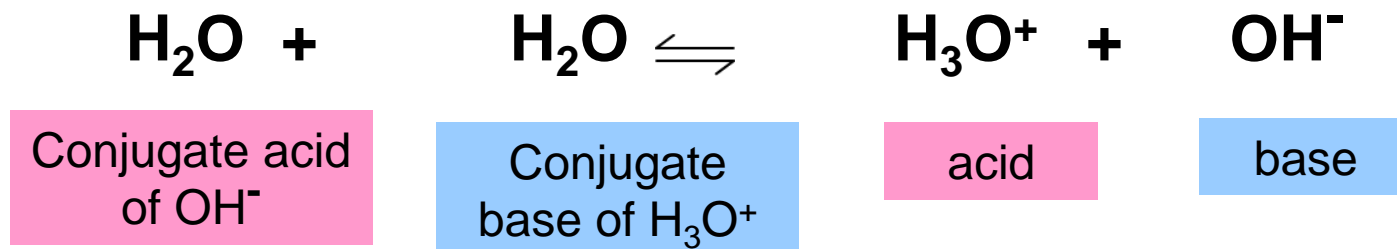
# Автојонизација на $\text{H}_2\text{O}$



Ситуација бр #1



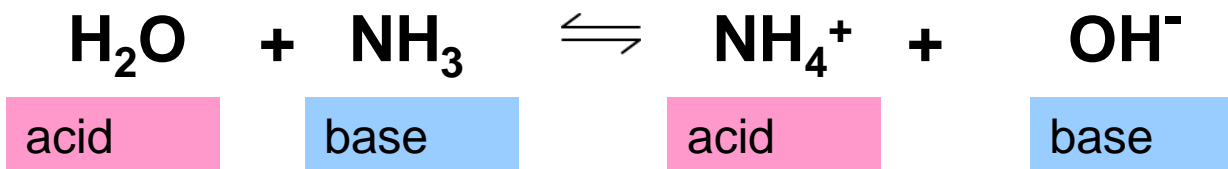
Ситуација бр #2



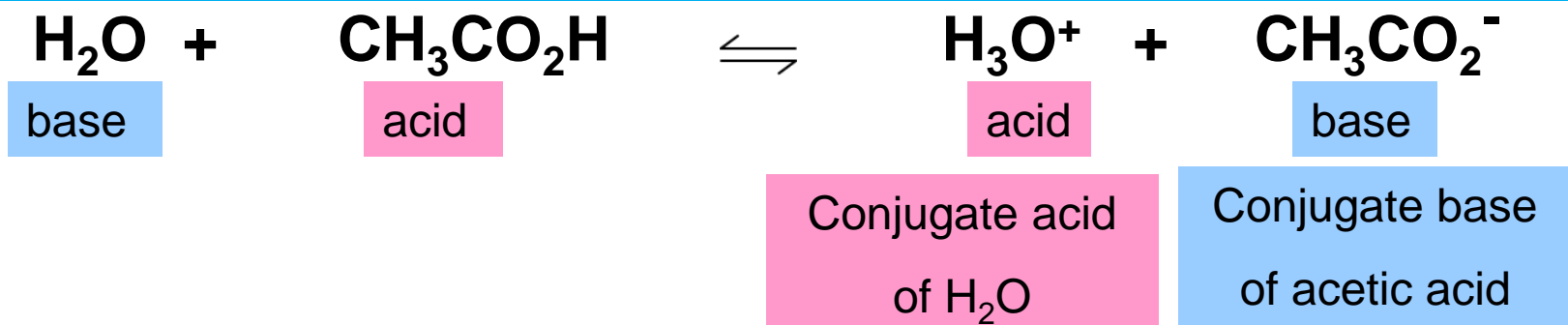
**Amphoterism** – или АМФОТЕРНОСТ е појава кога даден ЈОН или МОЛЕКУЛА може да се однесува И како КИСЕЛИНА и КАКО БАЗА во зависност од условите во кои се наоѓа

## Amphoterism – примери за водата

1.) ВОДАТА кога е во средина на  $\text{NH}_3$  е КИСЕЛИНА

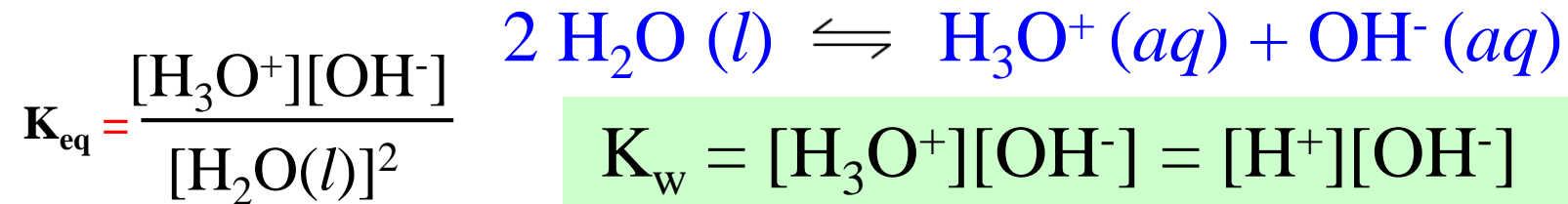


2.) но, ВОДАТА е БАЗА кога е во присуство на  
Оцетна киселина



# Водата се однесува и како БАЗА и како КИСЕЛИНА

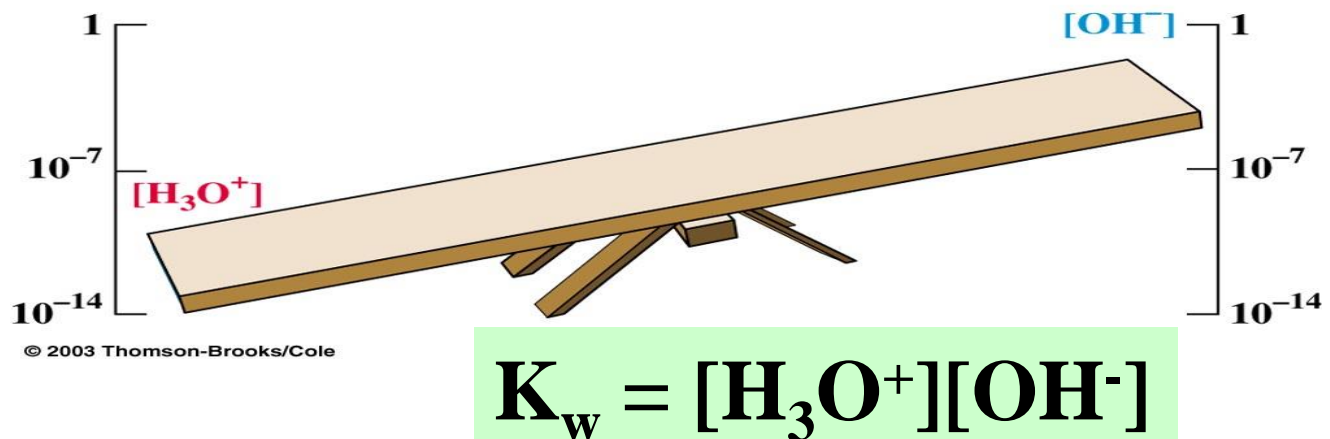
Автојонизација на водата, рамнотежа:



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

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6} \text{ (на } 25^\circ\text{C)}$$

Видоде дека Во чиста вода важи  $[H^+] = [OH^-]$



## ВАЖНО ДА СЕ ЗАПОМНИ

$\text{pH} = -\log(c[\text{H}^+])$  .... каде  $c[\text{H}^+]$  е МОЛАРНА (количинска) концентрација на  $\text{H}^+$  јоните... ако го знаеме  $\text{pH}$ , тогаш

Концентрацијата на  $\text{H}^+$  јоните се пресметува со

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

$\text{pOH} = -\log(c[\text{OH}^-])$ .... каде  $c[\text{OH}^-]$  е МОЛАРНА (количинска) концентрација на  $\text{OH}^-$  јоните... ако го знаеме  $\text{pOH}$ , тогаш

Концентрацијата на  $\text{OH}^-$  јоните се пресметува со

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

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$  ---секогаш важи на  $25\text{ }^\circ\text{C}$ !!!

$$c([\text{H}^+]) \times c([\text{OH}^-]) = 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6}$$

КОГА ни е дадена концентрација на  $\text{OH}^-$  јони, најпрво е најдобро да го пресметаме  $\text{pOH}$ , а потоа, доколку се бара во задачата  $\text{pH}$ , тогаш

$\text{pH}$  ќе го пресметаме како:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

# Скала на рН

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

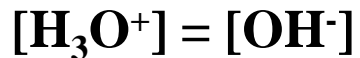
Што е исто со

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

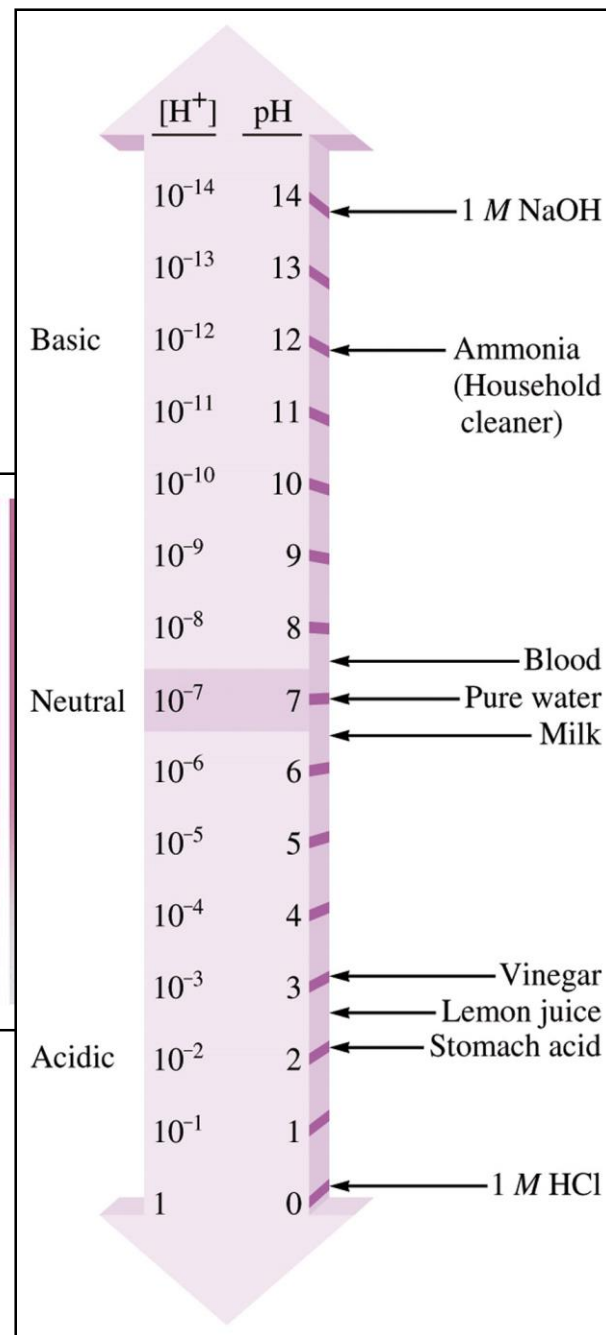
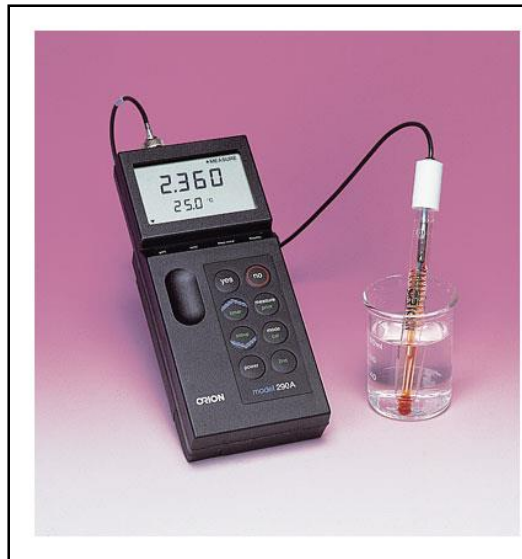
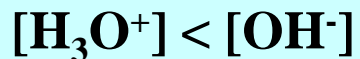
**pH < 7** кисел раствор



**pH = 7** неутрално



**pH > 7** базно





# Пресметување на рН на силни киселини и силни бази

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

## Пример

Пресметај го рН (at 25°C) на воден раствор што содржи

**$\text{OH}^-(aq)$  во концентрација од  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$**

## Решение

За да се пресмета рН, ни треба да ја определиме моларната концентрација на  $\text{H}^+(aq)$ , преку изразот

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1.2 \times 10^{-6} = 8.3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[8.3 \times 10^{-9}] = 8.1$$

# Силни Киселини

**СИЛНА КИСЕЛИНА** е онаа што ЦЕЛОСНО дисоцира во воден раствор, при што дава  $\text{H}^+(\text{aq})$  јони ТОЛКУ КОЛКУ ШТО Е ПОЧЕТНАТА КОНЦЕНТРАЦИЈА на киселината, **НО САМО ДОКОЛКУ** киселината е од типот „**НА**„.

Пр. хлороВодородна киселина ( $\text{HCl}$ ) е СИЛНА кис.:



Со растворање на  $0.10 \text{ mol HCl}$  во вода, до краен волумен од  $1.0 \text{ L}$ , ќе даде кајна концентрација од  $0.1 \text{ mol/L}$  на  $\text{H}^+(\text{aq})$ .

$$\text{pH} = -\log(c(\text{H}^+)) = -\log(0.1) = 1$$

Ако знаеме дека концентрацијата на  $\text{H}^+(\text{aq})$  е  $0.1 \text{ mol/L}$ , тогаш Можеме да ја пресметаме и концентрација на на  $\text{OH}^-$  од р-ката

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

**Пример 2. Пресметај го рН на јаката киселина  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со концентрација од  $0.0005 \text{ mol/L}$  што е ЦЕЛОСНО ДИСОЦИРАНА ВО ВОДА**

Кај сите задачи, **Најпрво пишуваме равенка на ДИСОЦИЈАЦИЈА НА  $\text{H}_2\text{SO}_4$**



Прва работа: **ШТО ни кажува равенката на ДИСОЦИЈАЦИЈАТА НА  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?**

-> **равенката ни кажува дека КОГА ЌЕ ДИСОЦИРА ЕДНА МОЛЕКУЛА НА  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , како резултат на таа дисоцијација **СЕ ДОБИВААТ 2  $\text{H}^+$  јони.****

-> Тоа значи дека-КОНЦЕНТРАЦИЈАТА на  $\text{H}^+$  јоните во растворот е ДВА ПАТИ ПОГОЛЕМА од почетната концентрација на  $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ...или, во конкретниов случај

$$c(\text{H}^+) = 2 \times c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \times 0.0005 \text{ mol/L} = 0.001 \text{ mol/L}$$

Оттука, рН ќе биде

$$\text{pH} = -\log[c(\text{H}^+)] = -\log(0.001) = 3$$

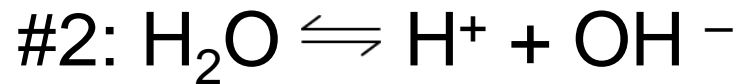
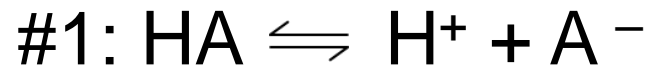
**За дома:** Пресметај го рН на јаката Пикринска киселина со формула  $\text{H}_3\text{Pic}$ , со Почетна концентрација на  $\text{H}_3\text{Pic}$  од  $0.000033 \text{ mol/L}$ .

**Помош:** Прво напиши ја равенката на дисоцијацијата на  $\text{H}_3\text{Pic}$  киселината

# СЛАБИ КИСЕЛИНИ

Кај слабите киселини од тип “**HA**”, вредноста на константата на ацидитет (дисоцијација) **K<sub>a</sub>** кажува за нејзината јачина

При растворање на СЛАБА киселина „**HA**„ (пример HCN, или CH<sub>3</sub>COOH) во вода, протоните т.е. H<sup>+</sup> јоните доаѓаат и од дисоцијацијата на слабата киселина “**HA**” и од **ДИСОЦИЈАЦИЈАТА** на **ВОДАТА H<sub>2</sub>O**



**ЗАПАМТИ**: Доколку вредноста на **K<sub>a</sub>** на киселината е **НАЈМАЛКУ ДВА РЕДА НА ВЕЛИЧИНА** поголема од **K<sub>w</sub>**, тогаш **ДОМИНАНТЕН ИЗВОР НА H<sup>+</sup> јони е КИСЕЛИНАТА „HA„** и притоа протоните **H<sup>+</sup>** добиени од дисоцијацијата на водата **СЕ ЗАНЕМАРУВААТ** (важи ако концентрацијата на „**HA**„ е поголема од 0.0001 mol/L)

# КАКО СЕ ПРЕСМЕТУВА рН на слаби киселини од типот „НА,,?

Прв чекор е РАВЕНКА НА РАМНОТЕЖА во вода:



ВОДАТА исто така дисоцира и нејзината дисоцијација може да се напише како



Од овие две равенки, може да сознаеме дека  $\text{H}^+$  јоните потекнуваат И ОД ДИСОЦИЈАЦИЈАТА НА слабата киселина НА, но и ОД ДИСОЦИЈАЦИЈАТА НА ВОДАТА.

---Доколку  $\text{H}^+$  јоните од дисоцијацијата на водата СЕ ЗАНЕМАРАТ (види Претходен слајд), тогаш ќе претпоставиме дека  $\text{H}^+$  јоните ГЛАВНО доаѓаат од ДИСОЦИЈАЦИЈАТА НА СЛАБАТА КИСЕЛИНА “НА” рамнотежа #1.

Од равенката од (рамнотежа #1, може да согледаме дека БРОЈОТ (концентрацијата) на  $\text{H}^+$  катјони е ИДЕНТИЧЕН Со бројот (КОНЦЕНТРАЦИЈАТА) на дисоцирани  $\text{A}^-$  анјони, т.е.

$$c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-)$$

# За рамнотежата на слабата киселина



Константата на рамнотежа е дефинирана со изразот

$K_a = [\text{H}^+] \times [\text{A}^-]/[\text{HA}]$ ....каде симболот “[ ]” т.е. средна заграда означува

**РАМНОТЕЖНА КОЛИЧИНСКА (моларна) КОНЦЕНТРАЦИЈА**

Бидејќи **кај слабите киселини од тип „HA„** важи дека  **$[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$**

Тогаш Изразот погоре за  $K_a$  може да го напишеме во форма

$$K_a = [\text{H}^+] \times [\text{H}^+]/[\text{HA}] \text{ или}$$

$$K_a = [\text{H}^+]^2/[\text{HA}]$$

Тука сега воведуваме **НОВА АПРОКСИМАЦИЈА:**

Ако знаеме дека киселината е **СЛАБО ДИСОЦИРАНА**, тогаш

**Рамнотежната концентрација  $[\text{HA}]$  е еднаква на ПОЧЕТНАТА КОНЦЕНТРАЦИЈА НА СЛАБАТА КИСЕЛИНА- $c_0(\text{HA})$**

Соодветно со оваа последна апроксимација,  
Можеме да напишеме израз што ќе ги поврзува константата на дисоцијација на Слабата киселина  $K_a$ , почетната концентрација на киселината  $c_0(\text{HA})$  и Рамнотежната концентрација на протоните  $[\text{H}^+]$ , обединети во следниов израз

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / c_0(\text{HA})$$

Со трансформација,  
Овој последен израз, може да се пресмета  
Рамнотежната концентрација на  $\text{H}^+$  јоните  
Преку изразот

$$[\text{H}^+]^2 = K_a \times c_0(\text{HA}) \text{ или}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times c_0(\text{HA})}$$

Оттука, откако ќе го пресметаме  $[\text{H}^+]$  од горната равенка,  
може да се пресмета и рН, со израз  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

Од оваа равенка  $[H^+] = \sqrt{K_a \times c_0(НА)}$

може да се пресмета и ПОЧЕТНАТА КОНЦЕНТРАЦИЈА

НА слабата киселина НА, САМО И САМО ДОКОЛКУ СЕ ИЗМЕРИ рН

На растворот (и се знае (од литература) константата на дисоцијација на Слабата киселина НА), според изразот

$$c_0(НА) = [H^+]^2 / K_a$$

Што значи ова во фармацевтска пракса?

Оваа последна равенка ОВОЗМОЖУВА ДА СЕ ПРЕСМЕТА

Почетната концентрација на дадена

Монопротонска киселина  $c_0(НА)$ , а со тоа и

МАСАТА на таа киселина НА, САМО СО МЕРЕЊЕ

на рН на растворот.

На овој начин, со лесна постапка може да Определиме

колкава е масата на активната Компонента на даден лек

“НА” во дадена Фармацевтска формулација.

Пример-НА може да е Аспирин, допамин, витамин С и сл.



ПОКРАЈ ТОА, Од релацијата

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_o(НА)}$$

МОЖЕ да се пресмета и константата на дисоцијација на дадена Монопротонска киселина НА, доколку се знае ПОЧЕТНАТА КОНЦЕНТРАЦИЈА на “НА”, т.е.  $c_o(НА)$  и доколку СЕ ИЗМЕРИ рН на водениот раствор во кој ќе ја раствориме киселината “НА”.

Бидејќи  $pH = -\log[H^+]$ ,

одтука тоа што се бара во горната равенка-рамнотежната концентрација на  $H^+$  јоните т.е.  $[H^+]$  се пресметува како

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

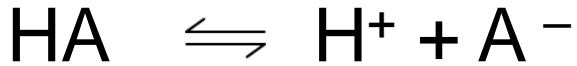
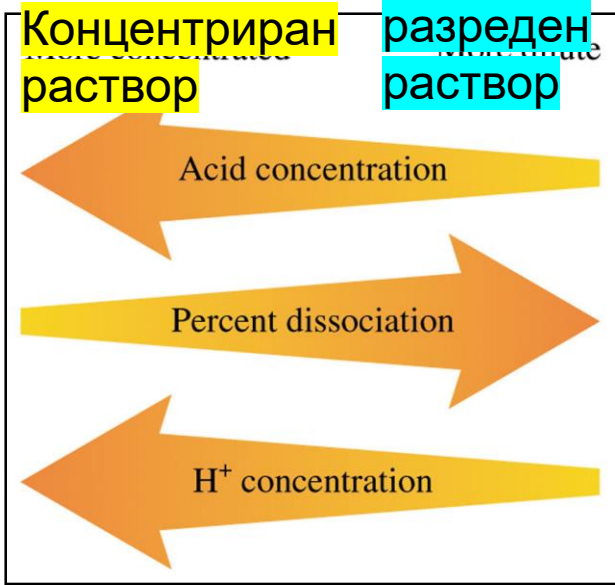
Потоа оваа вредност за  $[H^+]$  се внесува во горната равенка за  $K_a$

**Пример:** Пресметај колку е **pH** на **воден раствор**, ако во 100 милилитри раствориме 100 милиграми аспирин. Аспирин е монопротонска киселина. Константата на дисоцијација **K<sub>a</sub>** на аспиринот е 0.002 mol/L. Моларната маса **M** на аспирин е 180 g/mol

Почетната концентрација на оцетна киселина  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  со концентрација од 1 Mol/L. Пресметај го рН на тој раствор.  $K_a$  на оцетна киселина е  $1.8 \times 10^{-5}$



# Ефект на РАЗРЕДУВАЊЕ врз % на дисоцијација на [H<sup>+</sup>] и pH



## Le Chatelier's Принцип:

Колку е ПОРАЗРЕДЕН РАСТВОР (помала концентрација) на некоја СЛАБА киселина, толку **ПОГОЛЕМ Е СТЕПЕНОТ НА ДИСОЦИЈАЦИЈА**

Кога на систем што е ВО РАМНОТЕЖА, се случи ПРОМЕНА ВО КОНЦЕТРАЦИЈА на некој од учесниците во рамнотежата, СИСТЕМОТ СЕ ПОМЕСТУВА на СПРОТИВНА СТРАНАТА од РАМНОТЕЖАТА ЦЕЛ ДА ЈА ВОСПОСТАВИ првобитната рамнотежас

## СИЛНИ БАЗИ (ХИДРОКСИДИ)

**СИЛНА БАЗА ЦЕЛОСНО ДИСОЦИРА ВО ВОДА и дава соодветно количество на  $\text{OH}^-(aq)$  јони.**

**Натриум Хидроксид ( $\text{NaOH}$ ) или  $\text{KOH}$  се силни бази:**



Од равенката погоре, дознаваме дека, на пример, со растворање на **0.10 mol** на  $\text{NaOH}$  во **1.0 L** вода се добива раствор во кој концентрацијата на  $\text{OH}^-$  јоните ќе биде **0.10 mol/L**.

Оттука, може да се пресмета  $\text{pOH}$  и  $\text{pH}$  според изразите.

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

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-13}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol/L} \quad [\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

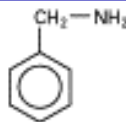
$$\text{pOH} = 1$$

$$\text{pH} = 13$$

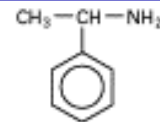
# СЛАБИ БАЗИ----ВАЖНОСТ ВО ФАРМАЦИЈАТА

**ОГРОМЕН број на  
Активни супстанции  
Во голем број лекови  
Се АМИНИТЕ  
Кои се најчесто  
СЛАБИ БАЗИ  
(може да примат  
Протон H+ јон)**

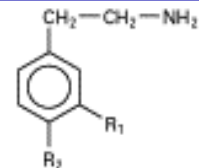
**Тие може да се  
Сретнат како  
аналгетици,  
Анестетици  
Инхибитори на  
Рецептори  
Диуретици....**



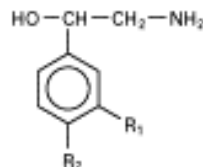
Benzylamine



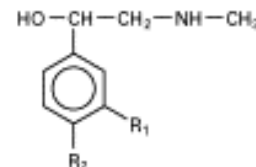
1-Phenylethylamine



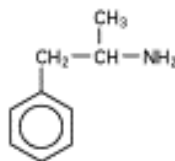
2-Phenylethylamine  $R_1=R_2=H$   
Tyramine  $R_1=H; R_2=OH$   
Dopamine  $R_1=OH; R_2=OH$   
3-Methoxytyramine  $R_1=OCH_3; R_2=OH$   
3,4-Dimethoxyphenethylamine  $R_1=R_2=OCH_3$



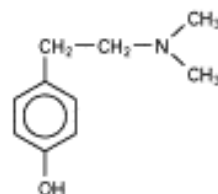
$\beta$ -Hydroxyphenethylamine  $R_1=R_2=H$   
Octopamine  $R_1=H; R_2=OH$   
Noradrenaline (norepinephrine)  $R_1=R_2=OH$   
Normetanephrine  $R_1=OCH_3; R_2=OH$



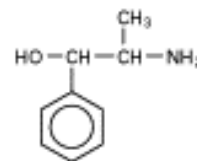
Synephrine  $R_1=H; R_2=OH$   
Adrenaline (epinephrine)  $R_1=R_2=OH$   
Metanephrine  $R_1=OCH_3; R_2=OH$



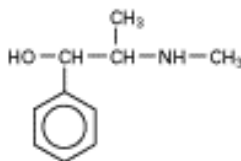
Amphetamine (Benzedrine)



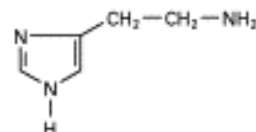
Orderine



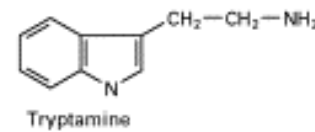
Norephedrine (erythro)  
Nor-*D*-ephedrine (threo)



Ephedrine (erythro)  
*D*-Ephedrine (threo)



Histamine



Tryptamine

## pOH и pH на СЛАБИ БАЗИ



B = слаба База, пример  $NH_4OH$

$K_b$  е константа на БАЗИЦИТЕТ на базата B

$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$$

Бидејќи  $[BH^+] = [OH^-]$ , а  $[B] = c_0(B)$ , каде  $c_0(B)$  е почетната моларна концентрација на базата B, следи

$$K_b = [OH^-]^2/c_0(B) \quad \text{или}$$

$$[OH^-]^2 = K_b \times c_0(B)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times c_0(B)}; \text{ а } pOH = -\log([OH^-])$$

ако  $pH + pOH = 14$ ; за pH добиваме,  $pH = 14 - pOH$

Табела: Константите на базицитет  $K_b$  на некои слаби бази

Name	Formula	Conjugate Acid	$K_b$
Ammonia	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$1.8 \times 10^{-5}$
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$4.38 \times 10^{-4}$
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$5.6 \times 10^{-4}$
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$3.8 \times 10^{-10}$
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$1.7 \times 10^{-9}$

ПРЕСМЕТКИТЕ ЗА pH и pOH за СЛАБИ БАЗИ се **аналогни** како пресметките за pH за слабите киселини.





# Киселинско-Базна Рамнотежа

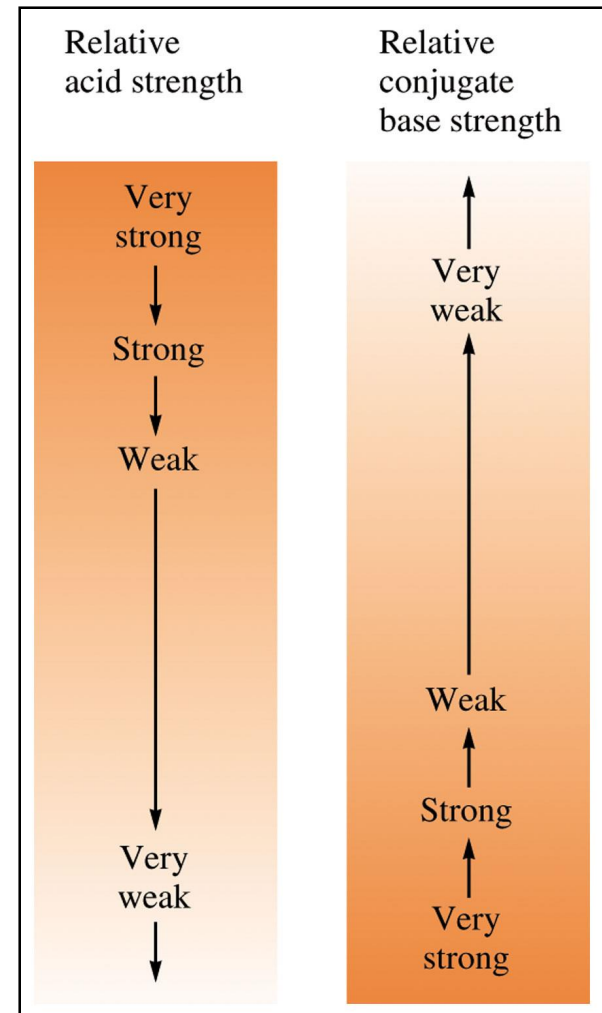
## Јачина на базите

- Силните киселини имаат СЛАБИ коњуиграни бази
- Слабите киселини имаат силни коњуиграни бази

ЈАЧИНАТА НА БАЗАТА е ОБРАТНОПРОПОРЦИОНАЛНА од јачината на КОЊУГИРАНА КИСЕЛИНА; колку послаба киселина-толку посилна коњуиграна база и обратно

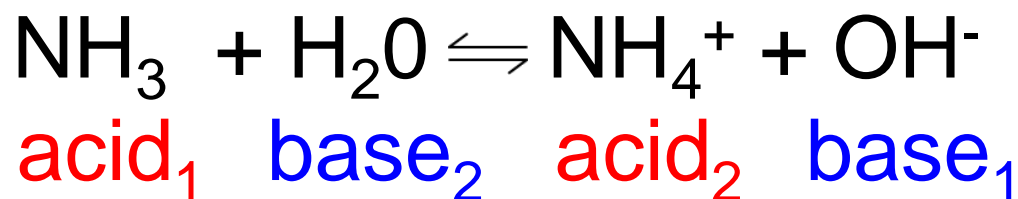
$$pK_a + pK_b = pK_w$$

ОВАА РЕЛАЦИЈА ВАЖИ ЗА СЕКОЈА ЕДНА КИСЕЛИНА И НЕЈЗИНА КОЊУГИРАНА БАЗА И ОБРАТНО.

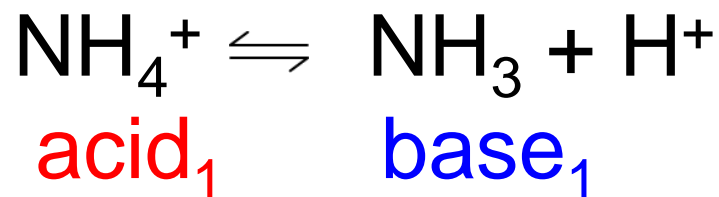


**СЛАБИ БАЗИ-голем број ЛЕКОВИ што се АМИНИ („деривати на амонијак,,) се слаби бази**

$\text{NH}_3$  е слаба база со  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

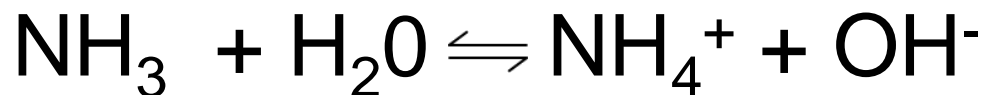


$\text{NH}_4^+$  е киселина  $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$



# СЛАБИ БАЗИ

$\text{NH}_3$  е база, може да акцептира  $\text{H}^+$  јон  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$



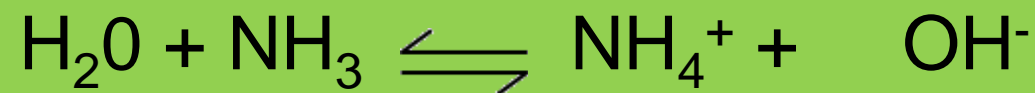
$\text{NH}_4^+$  е киселина  $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$



$$K_a \times K_b = K_w = (5.6 \times 10^{-10}) (1.8 \times 10^{-5}) = 10^{-14}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = (9.25) + (4.75) = 14$$

Задача: Ако во воден раствор имаме амонијак со почетна моларна концентрација од  $0.1 \text{ mol/L NH}_3$ , **ПРЕСМЕТАЈ ГО pH на тој воден раствор**



**АМОНИЈАК е СЛАБА БАЗА!!!**  
 $K_b$  на амонијак е  $= 1.8 \times 10^{-5}$

од рамнотежата погоре ја дефинираме p-ката за  $K_b$

$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$ . Ако знаеме од равенката на рамнотежа

дека  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$ , тогаш добиваме

$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]}$ ...И ако направиме апроксимација дека

**РАМНОТЕЖНАТА КОНЦЕНТРАЦИЈА  $[\text{NH}_3]$  на амонијакот е**

идентична со ПОЧЕТНАТА КОНЦЕНТРАЦИЈА  $c_0(\text{NH}_3)$ , т.е  $[\text{NH}_3] = c_0(\text{NH}_3)$

тогаш добиваме,

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \times c_0(\text{NH}_3) \text{ или}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times c_0(\text{NH}_3)}$$

-> Според тоа, прво ќе го пресметаме pOH според изразот

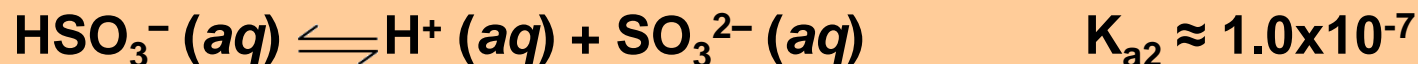
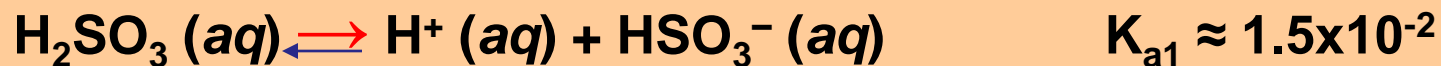
->  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ , ...а потоа и pH според изразот

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

**ПОЛИ-  
ПРОТОНСКИ  
СЛАБИ  
КИСЕЛИНИ**

Name	Formula	$k_{a1}$	$k_{a2}$	$k_{a3}$
Ascorbic acid	$H_2C_6H_6O_6$	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	
Arsenic acid	$H_3AsO_4$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Carbonic acid	$H_2CO_3$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	
Hydrosulfuric acid	$H_2S$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$\sim 10^{-19}$	
Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-5}$	
Phosphoric acid	$H_3PO_4$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$
Борна киселина	$H_3BO_3$	$5 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-14}$	
Sulfurous acid	$H_2SO_3$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	

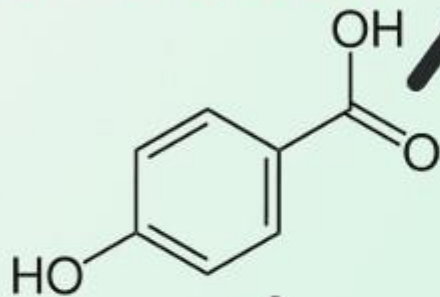
**Пример Рамнотежи во вода кај една ди-протонска киселина**



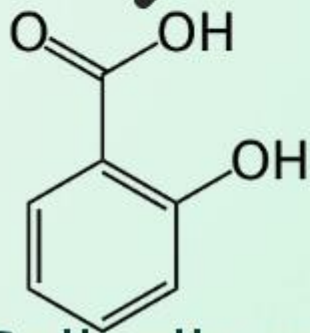
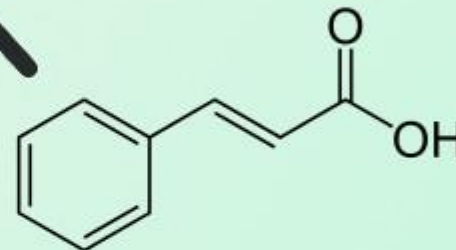
**ПОЛИ-ФЕНОЛИТЕ** се слаби полипротонски киселини  
---тие се важни антиоксиданти присутни како активни компоненти  
Во голем број суплементи и лекови-----

# Phenolic acids

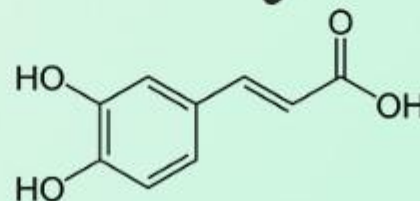
Benzoic acid



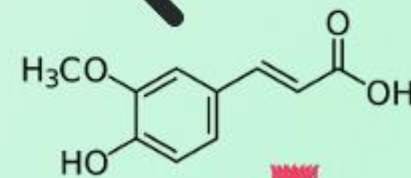
Cinnamic acid



Salicylic acid



Caffeic acid



# ПОЛИ- ПРОТОНСКИ КИСЕЛИНИ

Кај полипротонските киселини, СЕКОГАШ ВАЖИ ДЕКА  
КОНСТАНТИТЕ НА ДИСОЦИЈАЦИЈА СЕ ДВИЖАТ ПО ОВОЈ  
РЕДОСЛЕД  $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \dots$

**TABLE 7.4** Stepwise Dissociation Constants for Several Common Polyprotic Acids

Name	Formula	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
Phosphoric acid	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-13}$
Arsenic acid	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$5 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-10}$
Carbonic acid*	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$4.8 \times 10^{-11}$	
Sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Large	$1.2 \times 10^{-2}$	
Sulfurous acid	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-7}$	
Hydrosulfuric acid†	$\text{H}_2\text{S}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$\approx 10^{-19}$	
Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-5}$	
Ascorbic acid (vitamin C)	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	$7.9 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-12}$	

\*This is really  $\text{CO}_2(aq)$ .

†The  $K_{a2}$  value for  $\text{H}_2\text{S}$  is quite uncertain. Its small size makes it very difficult to measure.

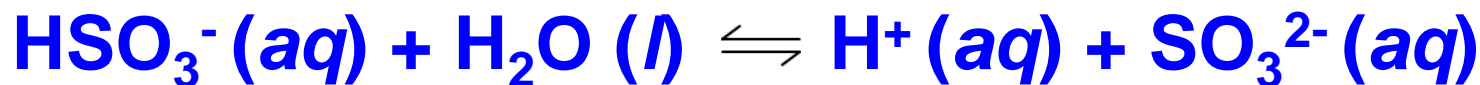
# ПОЛИПРОТОНСКИ КИСЕЛИНИ-некои дефиниции и правила

1. Полипротонските киселини **донираат ПОВЕЌЕ** од еден протон.
2. Протоните од овие киселини се донираат во *повеќе чекори, но не одеднаш*
3. Од вредностите на константите на ацидитет (или константите на рамнотежа на поединечнит ечекори на дисоцијација), **МОЖЕ** да се определи концентрацијата на сите честички во раствор, доколку се знае pH.

**ПРИМЕР:** Дисоцијација на слаба Сулфуреста киселина



$$K_{a1} = 1.5 \times 10^{-2}$$



$$K_{a2} = 1. \times 10^{-7}$$



Константата на рамнотежа  $K_{a1}$  за првиот чекор на дисоцијација на оваа Киселина се дефинира како:



$$K_{a1} = [\text{H}^+] \times [\text{HSO}_3^-] / [\text{H}_2\text{SO}_3] \quad (1)$$

Доколку од оваа равенка (1) го дефинираме изразот за концентрацијата Рамнотежна на  $[\text{HSO}_3^-]$ , тој израз ќе биде:

$$[\text{HSO}_3^-] = K_{a1} \times [\text{H}_2\text{SO}_3] / [\text{H}^+] \quad (2)$$

Константата на рамнотежа  $K_{a2}$  за првиот чекор на дисоцијација на оваа Киселина се дефинира како:



$$K_{a2} = [\text{H}^+] \times [\text{SO}_3^{2-}] / [\text{HSO}_3^-] \quad (3)$$

Ако сега, во равенката (3) го замениме изразот (2) за  $[\text{HSO}_3^-]$ , тогаш ќе ја добиеме равенката (4) и ќе може да го изведеме изразот за  $[\text{H}^+]$

$$K_{a2} = [\text{H}^+] \times [\text{H}^+] [\text{SO}_3^{2-}] / K_{a1} \times [\text{H}_2\text{SO}_3] \quad (4) \quad \text{или}$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+]^2 \times [\text{SO}_3^{2-}] / K_{a1} \times [\text{H}_2\text{SO}_3] \quad (5)$$

Од равенката (5) сега можеме да го изведеме изразот за рамнотежната Концентрација на  $[H^+]$  јоните и тој израз ќе изгледа вака:

$$[H^+]^2 = K_{a2} \times K_{a1} \times [H_2SO_3] / [SO_3^{2-}] \quad (6)$$

Или ако земеме дека  $[H_2SO_3] = c_0(H_2SO_3)$ , каде  $c_0(H_2SO_3)$  е почетната концентрација на  $H_2SO_3$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a2} \times K_{a1} \times c_0(H_2SO_3) / [SO_3^{2-}]} \quad (7)$$

Оваа последна равенка (7) може да се примени за пресметување на концентрациите на  $[H^+]$ ,  $c_0(H_2SO_3)$  и  $[SO_3^{2-}]$ , доколку Два од овие параметри се познати, и доколку се знаат Вредностите на  $K_{a2}$  и  $K_{a1}$  од литература....

**ЗА ВАС**

**ЗА ДОМА за следен час...**

**...да ги изведите изразите  
за слаба база што содржи**

**две ОН групи**

**од типот  $M(OH)_2$ —пример  $Ca(OH)_2$**

**по аналогија за изразите за  $[H^+]$  за  
дибазни (т.е. дворпотонски) киселини од оваа  
лекција**

**Внимавај: кај базите со две ОН групи имаме  
константи на  
базицитет  $K_{b1}$  и  $K_{b2}$**

# LITERATURE

1. V. Mirceski, S Komorsky Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry, Theory and Application, 2007.
2. **R. Gulaboski** and L. Mihajlov, "Catalytic mechanism in successive two-step protein-film voltammetry—Theoretical study in square-wave voltammetry", ***Biophys. Chem.*** 155 (2011) 1-9.
3. **R. Gulaboski**, M. Lovric, V. Mirceski, I. Bogeski and M. Hoth, "Protein-film voltammetry: a theoretical study of the temperature effect using square-wave voltammetry.", ***Biophys. Chem.*** 137 (2008) 49-55.
4. **R. Gulaboski**, "Surface ECE mechanism in protein film voltammetry—a theoretical study under conditions of square-wave voltammetry", ***J. Solid State Electrochem.*** 13 (2009) 1015-1024.
5. Scholz, F.; Schroeder U.; **Gulaboski R**, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005
6. **Gulaboski, R.** Pereira, C. M. In *Electrochemical Methods and Instrumentation in Food Analysis*, in *Handbook of Food Analysis Instruments*, Otlés, S. (ed.) Taylor & Francis, 2008 and 2015 2<sup>nd</sup> Edition
7. **R. Gulaboski**, "Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, ***Electroanalysis***, 31 (2019) 545-553
8. **R. Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, ***Croat. Chem. Acta***, 91 (2018) 377-382.
9. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **R. Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, ***Analytical Chemistry*** (2019) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
10. Scholz, F, Schroeder U, **Gulaboski R**, A Domenech-Carbo, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets, Experiments with Three-phase Electrode*, Springer Verlag, New York, pp. 2<sup>nd</sup> Edition, 2015

11. **R. Gulaboski**, V. Mirceski, R. Kappl, M. Hoth, M. Bozem, "Quantification of Hydrogen Peroxide by Electrochemical Methods and Electron Spin Resonance Spectroscopy" *Journal of Electrochemical Society*, 166 (2019) G82-G101.
12. **Rubin Gulaboski**, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23 (2019) 2493-2506.
13. Milkica Janeva, Pavlinka Kokoskarova, Viktorija Maksimova, **Rubin Gulaboski**, Square-wave voltammetry of two-step surface redox mechanisms coupled with chemical reactions-a theoretical overview, *Electroanalysis*, 31 (2019) 1488-1506
14. **Gulaboski Rubin**, Milkica Janeva, Viktorija Maksimova, "New Aspects of Protein-film Voltammetry of Redox Enzymes Coupled to Follow-up Reversible Chemical Reaction in Square-wave Voltammetry", *Electroanalysis*, 31 (2019) 946-956 .
15. P. Kokoskarova, M. Janeva, V. Maksimova, **R. Gulaboski**, "Protein-film Voltammetry of Two-step Electrode Enzymatic Reactions Coupled with an Irreversible Chemical Reaction of a Final Product-a Theoretical Study in Square-wave Voltammetry", *Electroanalysis* 31 (2019) 1454-1464.
16. P. Kokoskarova, **R. Gulaboski**, Theoretical Aspects of a Surface Electrode Reaction Coupled with Preceding and Regenerative Chemical Steps: Square-wave Voltammetry of a Surface CEC' Mechanism, *Electroanalysis* (2019)[doi.org/10.1002/elan.201900491](https://doi.org/10.1002/elan.201900491)  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900491>

17. V. Mirceski, D. Guzijewski and **R. Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
18. **R. Gulaboski** and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochim. Acta*, 167 (2015) 219-225.
19. V. Mirceski, A. Aleksovska, B. Pejova, V. Ivanovski, B. Mitrova, N. Mitreska and **R. Gulaboski**, Thiol anchoring and catalysis of Gold nanoparticles at the liquid-liquid interface of thin-organic film modified electrodes", *Electrochem Commun.* 39 (2014) 5-8
20. V. Mirceski, Valentin and **R. Gulaboski**, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33 (2014). 1-12.
21. V. Mirceski, **R. Gulaboski**, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, *Electroanal.* 25 (2013) 2411–2422.
22. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, “A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry” *Croat. Chem. Acta* 76 (2003) 37-48.
23. V. Mirčeski, **R. Gulaboski** and F. Scholz, “Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene|water interface utilizing the reduction of Iodine in an immobilized droplet“ *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 814-819.
24. **R. Gulaboski**, F. Borges, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, J. Garrido and A. F. Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes: recent achievements., *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 10 (2007) 514-526.