

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

OPĆA KEMIJA

MIRA LEGIN – KOLAR
DAMIR HRŠAK

Sisak, 2008.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	5
2. TVARI.....	6
2.1. PODJELA TVARI.....	6
2.2. STRUKTURA ATOMA.....	9
2.3. ATOMNA JEZGRA.....	11
2.4. ZAKONI KEMIJSKOG SPAJANJA.....	12
2.5. NAZIVLJE ANORGANSKIH SPOJEVA.....	13
2.6. JEDNADŽBE KEMIJSKIH REAKCIJA	14
3. STRUKTURA I SVOJSTVA ČISTIH TVARI.....	16
3.1. ATOMNA STRUKTURA ČVRSTIH ČISTIH TVARI.....	16
3.2. MOLEKULNA STRUKTURA ČVRSTIH ČISTIH TVARI.....	19
3.3. SVOJSTVA TEKUĆINA.....	20
3.4. SVOJSTVA PLINOVA.....	21
4. ELEMENTI I PERIODNI SUSTAV.....	24
4.1. SUVREMENI POJAM KEMIJSKOG ELEMENTA.....	24
4.2. PERIODNI SUSTAV ELEMENATA.....	26
5. ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA.....	28
5.1. KVANTNA TEORIJA.....	28
5.2. SOMMERFELDOVO POOPĆENJE BOHROVE TEORIJE.....	32
5.3. KVANTNI BROJEVI.....	33
5.4. VALOVI MATERIJE I DE BROGLIEOVA HIPOTEZA.....	40

6. KEMIJSKE VEZE	43
6.1. IONSKA VEZA	43
6.2. KOVALENTNA VEZA	46
6.3. GEOMETRIJSKA STRUKTURA MOLEKULE	52
6.4. VIŠESTRUKA VEZA	56
6.5. VODIKOVA VEZA	57
6.6. DJELOMIČNI IONSKI KARAKTER KOVALENTNE VEZE	58
6.7. VELIČINA ATOMA I VRSTE KRISTALNIH STRUKTURA	60
6.8. METALNA VEZA	62
7. KOMPLEKSNI SPOJEVI	66
7.1. NAZIVLJE KOMPLEKSNIH SPOJEVA	67
7.2. MAGNETNA SVOJSTVA KOMPLEKSNIH SPOJEVA	68
7.3. KOORDINACIJSKI BROJ I IZOMERIJA KOMPLEKSA	70
7.4. STABILNOST KOMPLEKSA	71
7.5. BOJA ANORGANSKIH TVARI	73
8. OTOPINE	74
8.1. OTOPINE ČVRSTIH TVARI U TEKUĆINAMA	74
8.2. OTOPINE TEKUĆINA U TEKUĆINAMA	77
8.3. OTOPINE ELEKTROLITA	78
8.4. KOLOIDNE OTOPINE	80
8.5. OTOPINE PLINOVA U TEKUĆINAMA	80
9. KEMIJSKE REAKCIJE	81
9.1. REDOKS REAKCIJE	81
9.2. KOMPLEKSNE REAKCIJE	84
9.3. BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE	88
9.4. ENERGIJSKE PROMJENE KOD KEMIJSKIH REAKCIJA	91

10. KEMIJSKA RAVNOTEŽA	94
10.1. KEMIJSKA RAVNOTEŽA U HOMOGENIM SUSTAVIMA	95
10.2. KEMIJSKA RAVNOTEŽA U HETEROGENIM SUSTAVIMA	96
10.3. KEMIJSKA RAVNOTEŽA U OTOPINAMA ELEKTROLITA	97
11. LITERATURA	100

1. Uvod

Metalurgija i kemija neodvojivo su povezane. Za razumijevanje i uspješno savladavanje studija metalurgije, bez obzira u kojoj grani metalurgije će biti kasnija specijalizacija, nužno je kvalitetno savladati opću kemiju. Opća kemija temelj je i za sve druge grane kemije.

Kemija je prirodna znanost koja proučava materiju u svim oblicima njezina postojanja i pretvorbe. To je znanstvena disciplina koja proučava tvari i procese vezane uz promjene sastava i strukture tvari. Ona je povezana s drugim znanostima i nema znanstvene discipline prirodnog ili tehničkog usmjerenja, a da nije na neki način povezana s kemijom.

Kemijski procesi vezani su uz promjene sastava i strukture tvari koje u njima sudjeluju i za energijske promjene reakcijskog sustava. Energija se može transformirati u razne oblike kao što su toplina, svjetlost i zračenje. Kemija nas od davnine poučava kako upotrebljavati tvari izravno iz prirode. Čovjek već odavno poznaje metale, staklo, keramiku, cement. Znanje kemije potrebno je čovjeku današnjice kako bi mogao proizvoditi i koristiti nove tvari koje imaju potpuno nova i različita svojstva od polaznih sirovina.

Postoje kemijski i fizički procesi. Fizika je sestrinska znanost kemiji jer i ona proučava stanja i promjene tvari. Primjerice, platina se na visokoj temperaturi usije, ali kada se temperatura spusti na početnu vrijednost opet se vraća u isto stanje; to je fizički proces. Za razliku od platine, kod magnezija pri povišenoj temperaturi nastaje promjena, nastaju kemijski spojevi MgO i Mg_3N_2 . Kada se temperatura snizi nema više magnezija, nastale su nove tvari; to je kemijski proces.

Moderna kemija je sustav odvojenih znanstvenih disciplina: opća, anorganska, organska, analitička, fizička, koloidna, biokemija, geokemija, svemirska – astrokemija, elektrokemija, nuklearna – atomska kemija i još cijeli niz podgrupa kao što su stereokemija, kemija kompleksa ili hidrokemija. Od 1940. godine bave se kemičari i sintezom elemenata koji ne postoje u prirodi. To je početak razvoja atomske kemije.

Naziv kemija potječe od egipatske riječi *hem* koja označava vještine obrade metala i dragog kamenja, pripreme lijekova i boja. Ta djelatnost bila je u starom Egiptu izuzetno razvijena. Međutim, zbog nepoznavanja sastava, građe i zakonitosti po kojima se tvari mijenjaju, vladalo je uvjerenje da je, na određeni način, moguća svaka promjena tvari.

Poznati su napori alkemičara da pretvore metale u zlato ili da otkriju tvari što liječe sve bolesti i održavaju čovjeka vječno mladim. Iako su ova nastojanja alkemičara bila uzaludna, ipak su imala pozitivne posljedice jer su usputno otkriveni mnogi kemijski elementi i spojevi. Na stečenim iskustvima položeni su temelji modernoj kemiji.

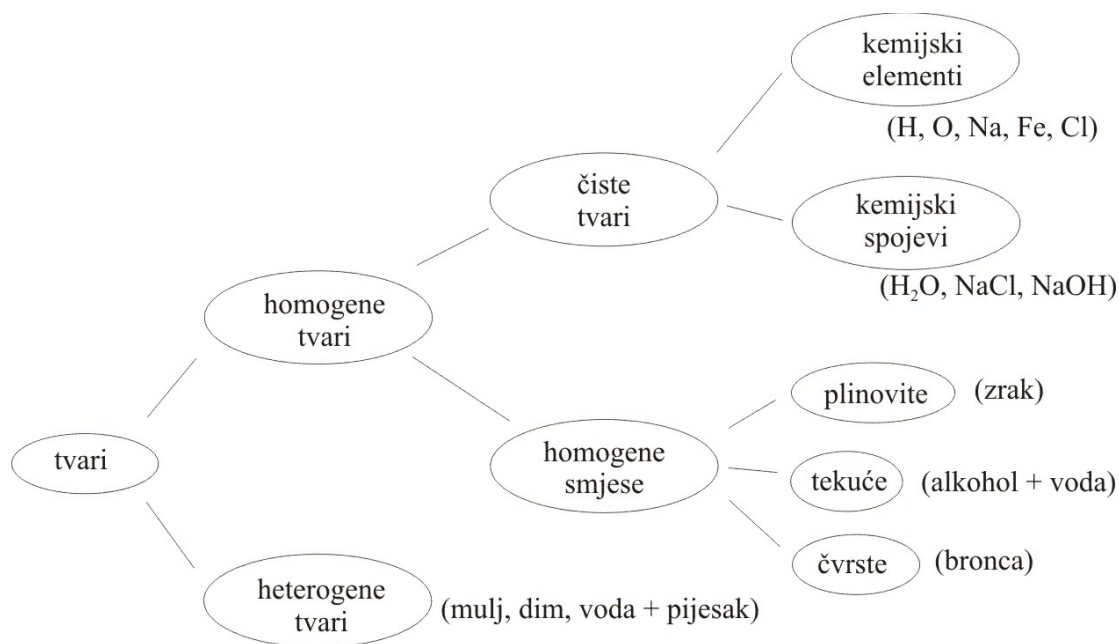
2. Tvari

Kako bismo mogli proučavati zakonitosti promjena i strukturu tvari potrebno je prvo znati kakve tvari postoje i kako ih dijelimo.

2.1. Podjela tvari

Bilo koja vrsta materije naziva se tvar, latinski *substantia*. Tvari se dijele na homogene (jednofazni sustavi) i heterogene tvari (višefazni sustavi). Faza je homogeni dio nekog sustava koji je odijeljen od ostalih dijelova sustava fizičkom granicom. Podjela tvari prikazana je na slici 1.

Homogene tvari dijele se na čiste tvari i homogene smjese. Čiste tvari dijele se na kemijske elemente i spojeve. Homogene smjese dijele se na čvrste, tekuće i plinovite. Homogene tvari su u cijeloj svojoj masi iste (željezo, kuhinjska sol, sumpor, morska voda, otopina šećera u vodi, zrak). Heterogene tvari su heterogene smjese homogenih tvari.



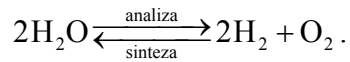
Slika 1: Podjela tvari.

Čiste tvari su homogene tvari točno određenog i konstantnog kemijskog sastava, kao i drugih karakterističnih konstantnih svojstava. Ta svojstva mogu se podijeliti na fizička i kemijska svojstva.

Fizička svojstva čistih tvari očituju se kod njihovih fizičkih promjena. To su talište, vrelište, gustoća, tvrdoća, kristalni oblik, kalavost, topljivost, električna i toplinska vodljivost. Ova svojstva karakteristične su konstante samo uz točno određene vanjske uvjete i agregatno stanje tvari. Usporedimo li ih s čovjekom – to je težina, visina, boja očiju... Na primjer, kemijski sastav leda, vode i vodene pare je isti, ali fizička svojstva su vrlo različita.

Kemijska svojstva čistih tvari očituju se kod njihovih kemijskih promjena i prilikom međudjelovanja s drugim tvarima. Kod čovjeka to je njegova osobnost, moralni integritet.

Čiste tvari koje se ne mogu kemijskom reakcijom rastaviti na jednostavnije čiste tvari nazivaju se kemijski elementi (H, O, Hg, Fe, C, Cu, Al, Nb). Čiste tvari koje se mogu pripremiti kemijskom reakcijom nazivaju se kemijski spojevi. Kemijska reakcija rastavljanja kemijskog spoja na elemente naziva se analiza. Obrnutu reakcija spajanja elemenata u kemijski spoj naziva se sinteza:



Do danas je poznato 112 kemijskih elemenata, 110 elemenata s imenom i dva bez imena, kao i stotine tisuća kemijskih spojeva.

Homogene smjese sastavljene su od različitih čistih tvari i jednofazne su. Razlikujemo tekuće homogene smjese (morska voda koja je vodena otopina raznih soli, otopina šećera u vodi, otopina alkohola u vodi, benzin koji je smjesa različitih ugljikovodika), plinske homogene smjese (zrak koji je smjesa dušika, kisika, ugljičnog dioksida i plemenitih plinova), te čvrste homogene smjese (bronca ili duraluminij).

Sastav heterogenih i homogenih smjesa varijabilan je i svaka komponenta zadržava svoja karakteristična svojstva. Svojstva heterogenih i homogenih smjesa ovise o količini i svojstvima komponenti koje ih tvore.

Prema agregatnom stanju komponenti razlikujemo sljedeće vrste heterogenih smjesa:

- 1) čvrsto – čvrsto (smjesa Fe i S, bakar(II)-sulfata pentahidrata i pijeska),
- 2) čvrsto – tekuće (smjesa leda i vode, pijeska i ulja),
- 3) čvrsto – plinovito (dim),
- 4) tekuće – tekuće (smjesa ulja i vode),
- 5) tekuće – plinovito (plin u tekućini – pjena, tekućina u plinu – magla).

Heterogene smjese plinova ne postoje jer se plinovi međusobno homogeno miješaju. Različitim operacijama može se svaka smjesa rastaviti na sastavne dijelove. Te operacije se zajednički nazivaju frakcioniranje smjesa. Za rastavljanje heterogenih smjesa postoji niz postupaka.

a) Sustav čvrsto – čvrsto:

- 1) magnetno odjeljivanje; odjeljivanje magnetom kad je jedna faza magnetska,
- 2) sublimacija; direktni prijelaz iz čvrstog u plinovito stanje,
- 3) otapanje topljivih tvari, a zatim odvajanje od neotopljenog ostatka,
- 4) prosijavanje; ako čestice tvari imaju različitu veličinu,
- 5) flotacija; odjeljivanje hidrofobnih od hidrofilnih čvrstih faza zračnom pjenom (u rudnicima se koristi za odvajanje rude od jalovine ili dviju ruda).

b) Sustav čvrsto – tekuće:

- 1) sedimentiranje i plivanje; odjeljivanje komponenti različitih gustoća, to je najjednostavnije odjeljivanje čvrste tvari od tekućine,
- 2) dekantacija; odjeljivanje tekućine iznad istaložene čvrste faze,
- 3) centrifugiranje je sedimentiranje pod utjecajem centrifugalne sile,
- 4) filtracija; odjeljivanje čvrste od tekuće faze na temelju različite veličine čestica čvrste tvari i tekućine, a uz pomoć raznih filtara.

c) Sustav tekuće – tekuće može se odijeliti lijevkom za odjeljivanje ili centrifugiranjem zbog različitih gustoća komponenata.

Rastavljanjem heterogenih smjesa pripravljamo homogene smjese ili čiste tvari. Filtracijom heterogene smjese natrij-klorida, kalcita i vode nastaje homogena smjesa, otopina natrij-klorida u vodi, te kalcit koji je netopljiv u vodi.

Za rastavljanje homogenih smjesa mogu se upotrijebiti fizičke i kemijska metoda.

Fizičke metode:

- 1) destilacija; odjeljivanje lakše hlapljivih od teže hlapljivih tekućina na temelju različitih vrelišta,
- 2) frakcijska destilacija; odjeljivanje dviju tekućina vrlo bliskog vrelišta koje se provodi ponavljanjem destilacije destilata,
- 3) vakuumska destilacija (destilacija pod sniženim tlakom); primjenjuje se kada se tvar raspada pri destilaciji pod standardnim tlakom,
- 4) kondenzacija; nastajanje tekućine iz para tvari na temperaturi rosišta,
- 5) kristalizacija; odjeljivanje čistih tvari hlađenjem iz taljevine ili otopina,
- 6) frakcijska difuzija; rastavljanje plinskih smjesa uslijed različitih brzina difuzije,
- 7) termodifuzija; rastavljanje plinskih smjesa tako da se lakši dijelovi smjese skupljaju uz zagrijani dio dvostruke cijevi u kojoj je plin, a teži uz hladniji,
- 8) kromatografija; razdvajanje čistih tvari iz otopina ili plinskih smjesa na temelju različite sposobnosti adsorpcije tih tvari na sitnim česticama punila,
- 9) ekstrakcija otapalima; otopljene tvari mogu imati različitu gustoću pa se razdvoje u lijevku za odjeljivanje ili se može jedna tvar otopiti, a druga ne, pa se razdvajaju filtracijom.
- 10) sušenje.

Kemijska metoda je taloženje kemijskom reakcijom. Primjer je odvajanje barija od klorida iz otopine BaCl_2 . Uvodi se H_2SO_4 i istaloži se BaSO_4 te tako izdvaja barij iz otopine BaCl_2 . Ovo je jedna od najvažnijih metoda u analitičkoj kemiji.

2.2. Struktura atoma

Riječ *atom* potječe iz grčkog jezika i znači nedjeljiv. Već u 5. stoljeću prije nove ere postojalo je mišljenje da se tvari sastoje iz vrlo sitnih, nedjeljivih čestica. Tek 1803. godine engleski fizičar i kemičar J. Dalton postavio je ispravnu teoriju atoma, a objavio ju je 1808. godine u knjizi „A New System of Chemical Philosophy“. Teorija se može sažeti na sljedeće tvrdnje:

- 1) atomi su realne, vrlo sitne čestice materije koje se ne mogu dalje dijeliti tijekom kemijske reakcije (točno);
- 2) atomi istog elementa međusobno su slični i jednake su mase (netočno);
- 3) atomi različitih elemenata imaju različita svojstva i različitu masu (točno);
- 4) kemijski spojevi nastaju spajanjem atoma elemenata u jednostavnim brojčanim omjerima i imaju elementni sastav (točno).

Dalton je uočio da se atom određenog elementa ne može vagati te je zato uveo pojam relativne atomne mase i definirao je kao omjer mase atoma elementa i mase atoma vodika.

$$A_r = \frac{m_a}{m_a(\text{H})}$$

Mnoga otkrića na polju fizike i kemije krajem 19. i početkom 20. stoljeća nisu se mogla tumačiti Daltonovom postavkom da je atom čvrsta homogena nedjeljiva čestica. Eksperimentima je dokazano da je atom sastavljen iz još sitnijih čestica, to jest da i atom ima svoju strukturu. Upravo ta struktura atoma nositelj je osnovnih osobina atoma i uzrok različitosti tvari oko nas.

Struktura atoma sastoji se od elementarnih čestica i atom se ne može rastaviti kemijskom reakcijom. Atom je složeni mikrosustav koji sadrži pokretne elementarne čestice. Sastoji se od pozitivno nabijene jezgre i negativno nabijenih elektrona koji kruže oko nje. Nositelj pozitivnog naboja jezgre je proton. Jezgre svih elemenata, izuzev izotopa vodika protija, sadrže još i neutrone. Broj protona u jezgri atoma i elektrona u elektronskom omotaču atoma uvijek je jednak. Na primjer, izotop vodika deuterij ima u jezgri jedan proton ${}^1_1\text{p}$ i jedan neutron ${}^1_0\text{n}$, a u elektronskom omotaču kruži jedan elektron ${}^0_{-1}\text{e}$.

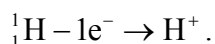
Tablica 1: Elementarne čestice iz kojih je izgrađen atom.

Naziv	simbol	apsolutna masa	relativna atomna masa	naboj
Proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	1,007276	+
Neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	1,008665	0
Elektron	e	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	0,000549	-

Jezgra je temelj atoma, u njoj je koncentrirana masa cijelog atoma. Promjer atoma varira između 0,05 i 0,3 nm, što je približno 10^{-10} m, dok je promjer jezgre približno 10^{-14} m. Prema tome, promjer atoma približno je 10 000 puta veći od promjera jezgre, a međuprostor je prazan.

Proton ${}^1_1\text{p}$; njemački fizičar E. Goldstein 1886. godine otkrio je *kanalne zrake*. Ispitivanjem tih zraka u električnom i magnetnom polju ustanovljeno je da su to pozitivno nabijene čestice čija je masa mnogo veća od mase elektrona. Masa tih čestica bila je jednaka masi atoma vodika, što znači da su kanalne zrake atomne jezgre vodika. E. Rutherford ih je nazvao *protonima*.

Kako je atom neutralna čestica proizlazi da pozitivno nabijeni proton nastane kada vodikov atom izgubi jedinični negativni naboj, to jest elektron:



Elektron ${}^0_{-1}e$; elektron je elementarna čestica, nositelj je najmanjeg električnog naboja u prirodi. Njegov naboj je $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$.

O postojanju električnog naboja tvari znali su već stari Grci. Ustanovili su da trljanjem jantara vunenom tkaninom jantar počinje privlačiti lagani papir. Nazivali su to električnim fenomenom po riječi *elektron* koja znači jantar.

Elementarnu jedinicu elektrike nazvao je 1891. godine irski fizičar G. J. Stoney elektronom. Elektrone, koje je nazivao *katodnih zrakama*, otkrio je 1897. godine engleski fizičar J. J. Thompson. Masa elektrona 1837 puta manja je od mase protona koji čini jezgru atoma vodika. Broj elektrona je uvijek isti kao broj protona kod nekog atoma i određuje mu mjesto u periodnom sustavu elemenata kao redni ili atomni broj atoma, z .

Elektron ima kutni zamah, to jest okreće se oko svoje osi. To je spin elektrona zbog kojeg elektron ima osobine malog magneta. Elektron posjeduje magnetni dipolni moment koji je uzrok paramagnetičnosti i feromagnetičnosti tvari. Paramagnetične tvari nastoje se kretati u jako magnetno polje, dok dijamagnetične tvari nastoje izaći iz magnetnog polja. Feromagnetične tvari zadržavaju svoj magnetizam i ako ne postoji djelovanje magnetnog polja.

Neutron ${}^1_0\text{n}$; 1886. godine engleski fizičar W. Crookes uočio je da pojedini atomi istog elementa nemaju istu masu. J. J. Thompson je 1913. godine dokazao da se neona sastoji od smjese atoma dviju različitih masa. Engleski fizičar F. Soddy je otkrio da radioaktivno olovo nastalo raspadom urana ima manju atomnu masu od olova u rudama olova. Za to je 1921. godine dobio Nobelovu nagradu za kemiju. Kako je praktično cijela masa atoma koncentrirana u jezgri očito je da se atomi olova razlikuju po strukturi jezgre.

Budući je broj protona u jezgri određenog elementa stalan, jezgra mora sadržavati još jednu vrstu čestica koje nisu električki nabijene, ali imaju određenu masu.

Engleski fizičar J. Chadwick 1932. godine otkrio je u atomnoj jezgri čestice čija je masa neznatno veća od mase protona, ali nemaju električni naboj. Zato ih nazivamo *neutronima*. Masa neutrona iznosi $1,675 \cdot 10^{-27} \text{kg}$. Za to otkriće dobio je 1935. godine Nobelovu nagradu za fiziku.

Atomna masa; masa atoma u prirodi varira između mase vodika $1,673 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ i mase urana $4,27 \cdot 10^{-25} \text{kg}$. Kako su to male vrijednosti rabi se relativna atomna masa. To je broj koji ukazuje na to koliko je prosječna puta masa atoma nekog elementa veća od atomne jedinice mase, to jest veća od $\frac{1}{12}$ mase ugljikovog izotopa ${}^{12}_6\text{C}$. Atomna jedinica iznosi $u = 1,660531 \cdot 10^{-27} \text{kg}$. Zbroj protona i neutrona u jezgri atoma naziva se *maseni broj*.

Relativna molekularna masa je broj koji ukazuje na to koliko je puta masa molekule nekog elementa ili kemijskog spoja veća od atomne jedinice mase. Relativna molekularna masa spoja je zbroj relativnih atomnih masa elemenata koji tvore taj spoj.

Atomi s istim brojem protona, a različitim brojem neutrona nazivaju se izotopi. Na primjer, izotopi su $^{40}_{20}\text{Ca}$ (20 protona, 20 elektrona i 20 neutrona), $^{42}_{20}\text{Ca}$ (20 protona, 20 elektrona i 22 neutrona) i $^{43}_{20}\text{Ca}$ (20 protona, 20 elektrona i 23 neutrona). Kemijske osobine svih izotopa jednog elementa su iste jer ovise o atomnom broju jezgre, a ne o masi jezgre. No brzina kemijske reakcije ovisi i o masi atoma, tu ovisnost nazivamo izotopni efekt.

Atomi s različitim rednim brojem, ali s istim masenim brojem nazivaju se izobari. Na primjer, izobari su $^{40}_{18}\text{Ar}$ (18 protona, 18 elektrona i 22 neutrona), $^{40}_{19}\text{K}$ (19 protona, 19 elektrona i 21 neutron) i $^{40}_{20}\text{Ca}$ (20 protona, 20 elektrona i 20 neutrona). Izobari su atomi različitih elemenata.

Atomi s istim brojem neutrona nazivaju se izotoni. Na primjer, $^{136}_{54}\text{Xe}$ (54 protona, 54 elektrona i 82 neutrona), $^{138}_{56}\text{Ba}$ (56 protona, 56 elektrona i 82 neutrona) i $^{139}_{57}\text{La}$ (57 protona, 57 elektrona i 82 neutrona) su izotoni. Izotoni su atomi različitih elemenata.

2.3. Atomna jezgra

Energija povezivanja protona i neutrona u jezgri atoma vrlo je velika, gotovo milijun puta veća nego kad se atomi povezuju u molekulu. Kod kemijskih reakcija ne sudjeluju jezgre atoma, već samo elektroni iz elektronskih omotača. Do danas je poznato približno 300 stabilnih i više od 140 radioaktivnih jezgara. Reakcije u kojima sudjeluju jezgre nazivaju se nuklearnim reakcijama.

Njemački fizičar K. Röntgen otkrio je 1895. godine nevidljive zrake koje izazivaju fluorescenciju, prolaze kroz materiju, zacrnuju fotografsku ploču, a magnet ih ne otklanja. Fluorescencija je svjetljenje tijela koje se prekida odmah po ukidanju izvora energije. Te zrake nazvao je X – zrakama. Zbog toga je aktualan prijedlog da se element s rednim brojem 111 nazove po Konradu Röntgenu rendgenij.

Kasnije je utvrđeno da su X – zrake ili rendgenske zrake nalik svjetlosnim zrakama, ali imaju kraće valne duljine (10^{-11} – 10^{-8} m) i pokazuju svojstva karakteristična za svjetlost: interferenciju i difrakciju.

U rendgenskoj cijevi na katodu i anodu priključi se visok električni napon, 50 000 V. Nasuprot katodi nalazi se antikatoda od Cu ili Pt. Sudarom elektrona visoke energije s antikatodom nastaju X – zrake koje se šire u prostor. Ubrzo nakon otkrića X – zraka francuski fizičar H. A. Becquerel je 1896. godine otkrio da uranove rude također zacrnuju fotografsku ploču i fluoresciraju.

Poljakinja Marija Curie Sklodowska ispitala je Becquerelovo isijavanje na uranovom smolincu i ustanovila da je mnogo aktivniji od čistog uran (IV) - oksida. Mukotrpnim odjeljivanjem, uz pomoć supruga Piera Curiea, uspjela je izdvojiti novi element iz uranovog smolinca koji je nazvala polonij prema svojoj domovini Poljskoj. Pojavu isijavanja zraka nazvala je Marija Curie radioaktivnošću. Napisala je knjigu „Radioaktivnost“, a svoje pronalaskе nije patentirala, željela je da budu opće dobro. Dobila je 1903. godine Nobelovu nagradu za fiziku zajedno sa suprugom i H. Becquerelom, a 1911. godine za kemiju.

Radioaktivne zrake sastoje se iz triju vrsta zraka koje se u magnetskom polju različito ponašaju. U magnetskom polju α i β zrake se otklanjaju svaka na svoju stranu, dok se γ zrake ne otklanjaju. Za α zrake koje su pozitivno nabijene otkrio je E. Rutherford da su jezgre atoma helija, dok za negativno nabijene β zrake da je to struja elektrona. γ zrake su elektromagnetni valovi poput rendgenskih zraka, samo još kraćih valnih duljina, $10^{-12} - 10^{-10}$ m. Sva ova zračenja emitiraju atomi radioaktivnih elemenata.

Na temelju do tada poznatih činjenica i eksperimenata Rutherford je 1911. godine predložio svoj model atoma. Prema tom modelu atom je sastavljen od pozitivno nabijene jezgre oko koje vrlo brzo kruže elektroni kao plenete oko Sunca. Broj elektrona koji kruže oko jezgre je takav da elektroni svojim negativnim nabojem neutraliziraju pozitivni naboj jezgre. Međutim, taj jednostavan model nije bio u stanju objasniti pojavu emisije i apsorpcije energije.

2.4. Zakoni kemijskog spajanja

Četiri su zakona otkrivena krajem 18. i početkom 19. stoljeća, a koji određuju izgradnju kemijskih spojeva iz elemenata. To su Zakon o održanju mase, Zakon stalnih omjera masa, Zakon umnoženih omjera masa te Zakon spojnih masa.

Francuski kemičar A. L. Lavoisier otkrio je Zakon o održanju mase: „Nikakve promjene ne mogu se opaziti u ukupnoj masi svih tvari koje sudjeluju u nekoj kemijskoj reakciji“.

Francuski kemičar J. Proust otkrio je Zakon stalnih omjera masa: „Neki određeni kemijski spoj uvijek sadrži iste kemijske elemente spojene u istom stalnom omjeru masa“.

Engleski kemičar J. Dalton otkrio je Zakon umnoženih omjera masa: „Kada dva elementa tvore više nego jedan kemijski spoj, onda su mase jednog elementa u jednostavnim umnoženim omjerima s masom drugog elementa“.

Njemački kemičar J. B. Richter otkrio je Zakon spojnih masa: „Mase dvaju elemenata ili jednostavni umnošci tih masa koje reagiraju s nekim trećim elementom iste mase reagiraju i međusobno, a isto tako i s nekom četvrtim elementom jednake i određene mase“.

Francuski kemičar J. L. Gay-Lussac otkrio je početkom 19. stoljeća Zakon spojnih volumena: „Volumeni plinova koji međusobno reagiraju ili nastaju kemijskom reakcijom stoje u omjeru malih cijelih brojeva kada su mjerenja obavljena pri stalnom tlaku i temperaturi“. Kako bi protumačio bit ovog zakona talijanski fizičar A. Avogadro pretpostavio je da najmanje čestice nekog plina nisu slobodni atomi već skupine malog broja atoma. Te skupine nazvao je molekulama jer *molliculus* latinski znači sitan.

Avogadro je postavio hipotezu koja glasi: „Plinovi jednakog volumena pri istoj temperaturi i tlaku sadrže isti broj molekula“.

Na temelju Avogadrove hipoteze može se zaključiti da ako plinovi istog volumena sadrže isti broj molekula, onda se mase plinova jednakog volumena odnose kao mase molekula tih plinova.

Isto tako može se zaključiti da ako različiti plinovi istog volumena sadrže isti broj molekula onda i isti broj molekula bilo kojeg plina zauzima u identičnim fizičkim uvjetima isti volumen. Volumen što ga zauzima jedan mol nekog plina naziva se molnim volumenom, V_m , a uz standardne uvjete, temperatura $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlak $101\,325\text{ Pa}$, taj volumen iznosi $22,4\text{ dm}^3$.

Mol je množina tvari onog sustava koji sadrži toliko jedinki koliko ima atoma u 0,012 kg ugljikova izotopa $^{12}_6\text{C}$, a to je $6,022045 \pm 0,000031 \cdot 10^{23}$ atoma. Taj broj atoma naziva se Avogadrov broj. Avogadrova konstanta je broj molekula ili jedinki definirane kemijske formule po molu tvari i iznosi: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ po molu. Odvagnemo li iznos grama neke tvari kolika je njezina relativna molekularna masa, odvagali smo 1 mol te tvari.

Molna masa je omjer između mase i množine tvari. Za elemente je po brojčanom iznosu identična je s relativnom atomnom masom. Pri izračunavanju molne mase tvari moramo strogo paziti na vrstu jedinki. $M(\text{H}) = 1,008 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, dok je $M(\text{H}_2) = 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

2.5. Nazivlje anorganskih kemijskih spojeva

Sve do početka 20. stoljeća nazivi kemijskih spojeva ukazivali su na neka njihova svojstva ili način pripreme. Primjer je vitriolno ulje, stari naziv za sulfatnu kiselinu, H_2SO_4 . Današnji nazivi kemijskih spojeva proizlaze iz njihove konstitucije i strukture. U svijetu legitimno tijelo koje određuje nazive spojeva je Komisija za nomenklaturu Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju, engleski: International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC. U hrvatskom jeziku u uporabi su za neke spojeve i više naziva, tako se sulfatna kiselina naziva i sumporna kiselina.

Naziv ionskog spoja sastoji se od imena kationa i aniona, s time da je ime kationa uvijek prvo. Monoatomni kation se naziva prema nazivu elementa: Fe^{2+} = željezo(II)-ion, Mg^{2+} = magnezijev ion, Cr^{3+} = krom(III)-ion. Ime monoatomnog aniona tvori se tako da se uz latinsko ime doda *-id*: F^- = fluorid-ion, S^{2-} = sulfid-ion, N^{3-} = nitrid-ion.

Prema tome ionski spojevi se nazivaju:

Na_2S = natrij-sulfid, MgO = magnezij-oksidi, AlCl_3 = aluminij-klorid.

Naziv kompleksnog aniona ovisi o oksidacijskom broju centralnog atoma. S porastom oksidacijskog broja imamo sljedeće prefikse i sufikse na latinski naziv: *hipo....it*, *-it*, *hipo....at*, *-at*, *per....at*. Anioni s perokso-skupinom imaju u imenu dodatak *perokso....*

Na primjer: ClO^- = hipoklorit-ion, SO_5^{2-} = perokso-sulfat-ion, NO_2^- = nitrit-ion, a njihovi spojevi su primjerice: K_2SO_4 = kalij-sulfat, CaCO_3 = kalcij-karbonat; AlPO_3 = aluminij-fosfit.

U nazivu kovalentnih spojeva najprije je naziv atoma manje elektronegativnosti, a zatim njegov oksidacijski broj i na kraju naziv elektronegativnijeg elementa.

Primjeri su: CO_2 = ugljik(IV)-oksid, SiO_2 = silicij(IV)-oksid, SO_3 = sumpor(IV)-oksid. Nazivi nekih bitnijih kiselina i lužina su:

H_2SO_4 = sulfatna /sumporna/ kiselina; H_2SO_3 = sulfatna /sumporasta/ kiselina;

HNO_3 = nitratna /dušična/ kiselina; HNO_2 = nitritna/dušikasta/ kiselina;

HClO_4 = perkloratna/perklorna/ kiselina; HCl = kloridna/klorovodična/kiselina;

H_3PO_4 = fosfatna/fosforna/ kiselina; $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = dikromatna/dikromna/ kiselina;

HMnO_4 = permanganatna/permanganska/ kiselina;

H_2CO_3 = karbonatna/ugljična/ kiselina;

NaOH = natrij-hidroksid/natrijev hidroksid;

KOH = kalij-hidroksid/kalijev hidroksid;

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ = magnezij-hidroksid/magnezijev hidroksid.

2.6. Jednadžbe kemijskih reakcija

Kemijska reakcija je kemijski oblik gibanja materije u kojem se atomi u reagirajućim tvarima pregrupiraju stvarajući nove tvari. Kemijskom reakcijom nastaju nove tvari koje imaju različita kemijska svojstva od početnih tvari, dakle dolazi do promjene kemijskih svojstava. Kemijskim jednadžbama prikazuju se kemijske reakcije. U kemijsku reakciju ulaze reaktanti, a izlaze produkti.

Prema zakonu o održanju mase ukupna masa reaktanata jednaka je ukupnoj masi produkata, a prema zakonu stalnih omjera mase međusobno reagira točno određeni broj molekula odnosno atoma. Taj broj naziva se koeficijent jednadžbe i stavlja se ispred formule odnosno simbola.

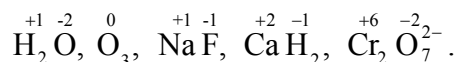
Kako je najčešće eksperimentalno određeno koji reaktanti sudjeluju u reakciji i koji produkti nastaju, pisanje kemijske jednadžbe svodi se na određivanje koeficijenata kemijske jednadžbe. Za jednadžbu s pravilno upisanim koeficijentima kažemo da je uravnotežena.

Postoje dvije metode za određivanje koeficijenata u kemijskim jednadžbama:

- 1) metoda uspoređivanja broja istovrsnih atoma u reaktantima i produktima,
- 2) metoda parcijalnih redoks jednadžbi.

Prva metoda može se primijeniti kod jednostavnijih jednadžbi, dok se druga metoda primjenjuje samo kod oksido – redukcijских jednadžbi, to jest kod onih jednadžbi gdje se mijenja oksidacijski broj reaktanata. Oksidacijski broj je naboj koji ima neki atom u molekuli spoja ili iona. Pri određivanju oksidacijskim brojeva vrijede pravila:

- 1) svi elementi u elementnom stanju imaju oksidacijski broj 0. To se odnosi i na atome u molekuli elemenata,
- 2) oksidacijski broj vodika u svim spojevima s nemetalima i metaloidima je +1, dok je u spojevima s metalima –1,
- 3) oksidacijski broj kisika u svim spojevima je –2, osim u peroksidima gdje je –1 i superoksidima gdje je $-\frac{1}{2}$,
- 4) oksidacijski broj fluora je uvijek –1,
- 5) oksidacijski brojevi metala su uvijek pozitivni, osim u intermetalnim spojevima,
- 6) zbroj umnožaka pozitivnih i negativnih oksidacijskih brojeva u spoju je 0,
- 7) zbroj umnožaka pozitivnih i negativnih oksidacijskih brojeva u kompleksnom ionu jednak je naboju kompleksnog iona,
- 8) oksidacijski brojevi označavaju se iznad simbola elementa arapskim brojevima,



Po prvoj metodi određujemo koeficijente tako da odaberemo reaktant ili produkt koji ima najsloženiju formulu te se prema njemu uravnoteži jedan dio kemijske jednadžbe. Vodik i kisik posljednji se uravnotežuju. Druga metoda bit će objašnjena u poglavlju 9.1.

Kemijskom formulom označavamo određenu vrstu tvari. Postoji empirijska i molekularna formula. Empirijska formula prikazuje omjer pojedinih elemenata u molekuli izražen najmanjim bročanim iznosom, dok molekularna formula prikazuje vrstu i broj

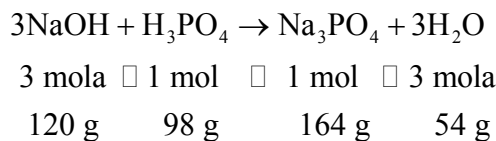
atoma koji grade jednu molekulu. Vodikov peroksid ima empirijsku formulu HO, dok mu je molekularna formula H_2O_2 , eten ima empirijsku formulu CH_2 , dok mu je molekularna formula C_2H_4 . Kako su atomi međusobno povezani u molekuli prikazuje strukturna formula.

Kada se određenom analitičkom metodom odredi empirijska formula spoja sljedeći korak je određivanje molekularne mase i tako dolazimo do molekularne formule spoja. Određivanje kemijske formule spoja omogućuje izračunavanje masenog udjela pojedinog elementa u spoju, ω . U stehiometriji prema međunarodnom sustavu (SI) jedinica rabe se i decimalni dijelovi jedinica koji se označavaju prefiksima, a oni se stavljaju ispred osnovne jedinice, tablica 2.

Tablica 2 : Prefiksi u SI sustavu

Prefiks	Simbol	Značenje	Prefiks	Simbol	Značenje
deci	d	$1 \cdot 10^{-1}$	deka	da	$1 \cdot 10^1$
centi	c	$1 \cdot 10^{-2}$	hekto	h	$1 \cdot 10^2$
mili	m	$1 \cdot 10^{-3}$	kilo	k	$1 \cdot 10^3$
mikro	μ	$1 \cdot 10^{-6}$	mega	M	$1 \cdot 10^6$
nano	n	$1 \cdot 10^{-9}$	giga	G	$1 \cdot 10^9$
piko	p	$1 \cdot 10^{-12}$	tera	T	$1 \cdot 10^{12}$
femto	f	$1 \cdot 10^{-15}$	peta	P	$1 \cdot 10^{15}$
ato	a	$1 \cdot 10^{-18}$	eksa	E	$1 \cdot 10^{18}$

Određeni broj molekula jedne tvari reagira s određenim brojem molekula druge tvari stvarajući točno određen broj molekula produkata, zbog toga tvrdimo da je određen broj molekula neke tvari ekvivalentan, istovrijedan, s određenim brojem molekula druge tvari. Kemijsku ekvivalenciju izražavamo jednadžbama kemijskih reakcija.



Poznavanje jednadžbe kemijske reakcije omogućuje određivanje količine međusobno ekvivalentnih tvari. Jednadžba ukazuje koliko molova jedne tvari reagira s određenim brojem molova druge tvari i koliko molova novih tvari nastaje u toj reakciji.

Jednadžbe kemijskih reakcija prikazuju kvantitativne odnose čistih tvari. U praksi tvari su vrlo često u nekoj mjeri onečišćene ili razrijeđene. U kemijsku ekvivalenciju ulaze samo čiste, 100 % - tne tvari.

Kod tehnoloških procesa reaktanti su rijetko prisutni u stehiometrijskim količinama, najčešće su u suvišku jer se želi postići što cjelovitija reakcija.

Masu nastalih produkata u reakcijama u kojima reaktanti ne sudjeluju u stehiometrijskim količinama određuje onaj reaktant koji nije u suvišku. Taj reaktant naziva se mjerodavni reaktant, a svi ostali reaktanti su reaktanti u suvišku.

Količina produkta koja bi nastala prema kemijskoj jednadžbi naziva se teorijska količina produkata, P_t , a stvarno nastala količina produkta naziva se realna količina produkta, P_r . Omjer realne i teorijske količine produkta naziva se izvadak kemijske reakcije, I .

3. Struktura i svojstva čistih tvari

Čiste tvari nalaze se u tri agregatna stanja: čvrstom, tekućem i plinovitom. Svako agregatno stanje ima specifične karakteristike. Čvrste tvari imaju određen i stalan volumen i oblik, tekuće tvari imaju samo određen volumen, a oblik poprimaju po posudi, dok plinovite tvari nemaju određen volumen niti određen oblik.

Mnoge čiste tvari postoje u sva tri agregatna stanja. Broj molekula iste tvari po jedinici volumena u različitim agregatnim stanjima znatno se razlikuje, pa tako 1 cm³ plina na sobnoj temperaturi sadrži $2,7 \cdot 10^{19}$ molekula, dok 1 cm³ tekućine ili čvrste tvari sadrži približno $10^{22} - 10^{23}$ molekula. Razlog tome je što se molekule kod čvrstog i tekućeg stanja gotovo dodiruju, a plinovite molekule su relativno daleko jedna od druge i zauzimaju samo 0,1 % volumena prostora. Tekućine, s izuzetkom vode, imaju manju gustoću od čvrstih tvari.

Utjecaj tlaka na pojedina agregatna stanja je različit. Djelujemo li na čvrsti ili tekući dušik volumena 1000 cm³ (u posudi) tlakom od 10 MPa volumen će se smanjiti na približno 990 cm³. Međutim, isti volumen plinovitog dušika, uz isti tlak od 10 MPa, smanjit će se na samo 1 cm³. Ova specifična svojstva povezana su sa strukturom pojedinih agregatnih stanja.

Većina elemenata i spojeva nalazi se u obliku kristala. Kristal ima određeni volumen i oblik koji mogu promijeniti samo znatne sile. Prirodno oblikovane plohe kristala rezultat su unutarnje pravilne građe i periodičkog uređenja atoma ili molekula u kristalu. Znanost koja izučava oblik, simetriju i strukture kristala naziva se kristalografija. Karakteristike svakog kristala su:

- 1) kristal ima određeni geometrijski oblik,
- 2) kalanjem kristala nastali dijelovi imaju ravne površine, a kutovi su im konstantni i karakteristični,
- 3) kristali se tale na točno određenoj temperaturi, talištu.

Još 1669. Danac Nicolaus Stenius postavio je Zakon stalnih kutova koji glasi: „Kutovi između određenih ploha istovrsnih kristala dane tvari uvijek su stalni i za tu tvar karakteristični“.

Svaki kristal sastoji se iz trodimenzijski pravilno raspoređenih atoma ili molekula, a njegov raspored daje karakteristične osobine i oblik kristala. Struktura čvrstih čistih tvari može biti atomna ili molekulna, ovisno o tome čine li strukturu atomi ili molekule.

3.1. Atomna struktura čvrstih čistih tvari

Kristalna struktura neke tvari jest prostorni periodički raspored čestica od kojih je kristal izgrađen. Najmanji dio koji ponavljan u tri dimenzije daje cijelu kristalnu strukturu, kristalnu rešetku, jest jedinična ćelija. Jedinična ćelija kristala definira se kao osnovni paralelopiped s čijim se pravilnim ponavljanjem može ispuniti cijeli volumen kristala. Paralelopiped je geometrijsko tijelo s tri para sukladnih paralelograma, a paralelogram je četverokut kojem su po dvije stranice paralelne.

Bridovi jedinične ćelije a , b i c definiraju se s tri najkraća nekoplanarna vektora, a kutovi među njima su α , β i γ . Jedinična ćelija kristala sadrži najmanji mogući broj strukturnih jedinica. Strukturne jedinice su atomi, molekule ili ioni.

Kristali mogu biti grupirani u sedam kristalnih sustava na temelju najviše simetrije koja se u kristalu pojavljuje. To su kubni, heksagonski, tetragonski, trigonski, rompski, monoklinski i triklinski.

Poznato je 14 vrsta jediničnih ćelija kristalnih struktura. U kubnom kristalnom sustavu to je primitivna P , prostorno centrirana I i plošno centrirana F jedinična ćelija. U heksagonskom kristalnom sustavu to je bazno centrirana C jedinična ćelija, u rompskom P , I , F i C , u tetragonskom P i I , u trigonskom P , u monoklinskom P i C te u triklinskom P .

Svaka jedinična ćelija određena je:

- 1) dimenzijama, to jest razmakom atoma,
- 2) brojem atoma koji pripadaju jednoj jediničnoj ćeliji,
- 3) međusobnim položajem atoma, to jest njihovim koordinatama u prostoru.

U kubnom sustavu jedinična ćelija je kocka. Primitivna jedinična ćelija kubnog sustava je kocka s atomima na 8 uglova. Broj pripadajućih atoma jednoj jediničnoj ćeliji je:

$$a = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1.$$

U koordinativnom sustavu koordinate tog atoma su: 0,0,0. Primjeri za primitivnu jediničnu ćeliju su: Mn, P i S.

Prostorno centrirana jedinična ćelija je kocka s 8 atoma na uglovima i 1 atomom u središtu. Broj pripadajućih atoma jednoj ćeliji je:

$$a = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2.$$

Koordinate ova dva atoma su: 0,0,0 i $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, a primjeri za prostorno centriranu jediničnu ćeliju su: α – Fe, δ – Fe, W.

Plošno centrirana jedinična ćelija je kocka s 8 atoma na uglovima i po 1 atomom u središtu svake od 6 ploha. Broj pripadajućih atoma jednoj ćeliji je:

$$a = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4.$$

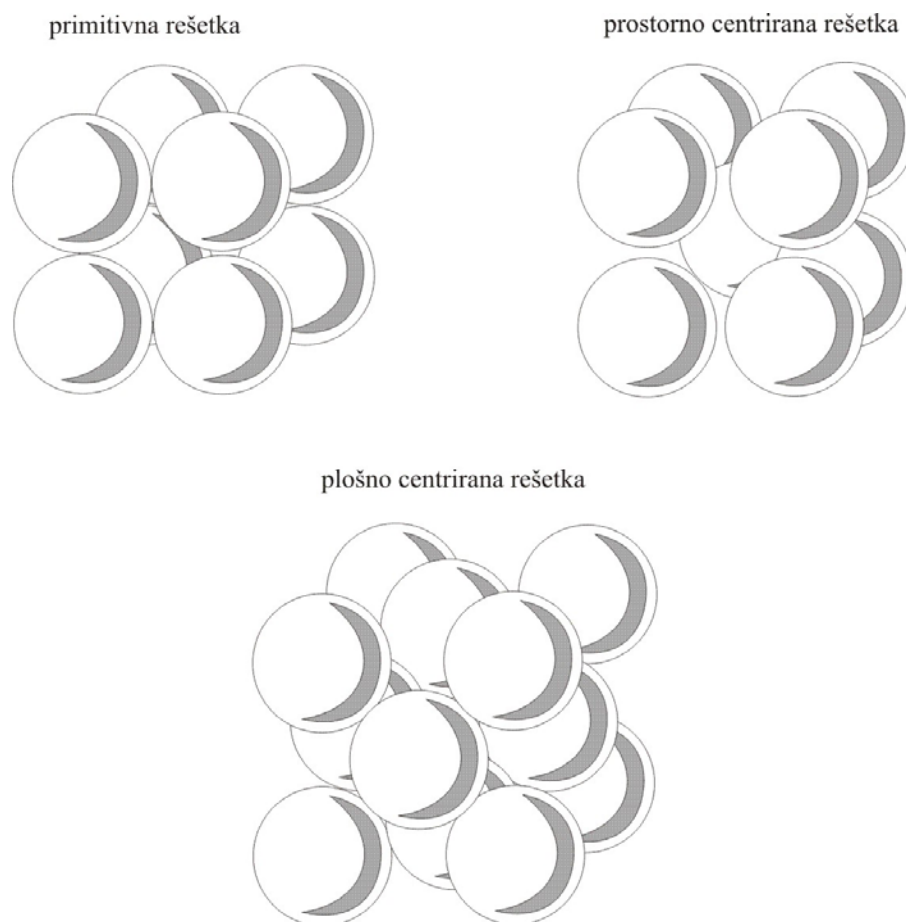
Koordinate ovih četiri atoma su: 0,0,0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, a primjeri za plošno centriranu jediničnu ćeliju su: γ – Fe, Ni, Cu, Ag.

Svojstva čvrste tvari ovise o načinu slaganja atoma. Tvrdće čvrstih tvari jako se razlikuju. Pod djelovanjem određene sile neke čvrste tvari bivaju razbijene (lomljivost, krhkost), neke se proširuju (rastezljivost, kovkost), a neke se nakon završetka djelovanja sile vraćaju u prvobitan oblik (elastičnost). Tako se primjerice platina može izvući u žice

promjera 10^{-3} mm, a zlato se može stanjiti u listiće debljine 1000 atoma. Ti listići zlata propusni su za svjetlost.

Čvrste tvari mogu provoditi struju, ali i pri tom između njih postoje ogromne razlike. Električna vodljivost bakra je 10^{24} puta veća nego električna vodljivost silicija; grafit je vodič, a dijamant izolator.

Ukoliko su atomi u jediničnim ćelijama smješteni jedan do drugog tako da je prostor što više popunjen nazivamo ih gustim ili zbijenim slagalinama. U kubnom sustavu gusta slagalina je kod plošno centrirane jedinične ćelije jer je 1 atom okružen s najvećim mogućim brojem drugih atoma. Kod plošno centrirane kocke svaki atom je u kontaktu s 12 drugih najbližih atoma, a kod prostorno centrirane jedinične ćelije s 8 drugih najbližih atoma. Kod primitivne kubne jedinične ćelije taj broj je 6. Broj atoma kojima je okružen pojedini atom naziva se koordinacijski broj. Na slici 2 prikazane su jedinične ćelije kubnog sustava.



Slika 2: Jedinične ćelije kubnog sustava.

Kod plošno centrirane strukture atomi su čvrsto povezani, 74 % prostora ispunjeno je atomima. Gustoća je velika, a međuatomne sile su vrlo jake. Postoji i heksagonska gusta slagalina u kojoj je svaki atom okružen s 6 drugih atoma u prvom sloju. U drugom sloju su atomi smješteni u udubine prvog sloja.

Sastoji li se struktura kristala od dvije ili više vrsta atoma ili iona kao što je to u slučaju NaCl koji kristalizira kao plošno centrirana kocka, onda se manji atomi smještaju u međuprostore (intersticije) guste slagaline većih atoma. Primjer je C u γ -Fe. Oko manjih atoma koordinirani su veći atomi s raznim koordinacijskim brojevima.

Ukoliko se atom nekog elementa zamijeni atomom drugog elementa sličnih dimenzija nastaju supstitucijske čvrste otopine, primjer je V u γ -Fe.

Struktura kristala određuje se rendgenskim zrakama. Nakon otkrića rentgenskih zraka ustanovilo se da su one elektromagnetski valovi poput svjetlosti, samo mnogo manjih valnih duljina.

Kako bi se ispitala valna priroda rendgenskih zraka moralo se naći vrlo finu rešetku jer niti jedna rešetka koja se koristila za vidljivu svjetlost nije dovela do difrakcije rendgenskih zraka. Nijemac Max von Laue 1912. godine za difrakciju rendgenskih zraka uzeo je vrlo finu rešetku koju čine atomi u kristalu. Eksperiment je izveden na kristalu bakar(II)-sulfata pentahidrata i na fotografskoj ploči dobiveno je jako zacrnjenje od primarnih nerasutih rendgenskih zraka, a oko zacrnjenja slabije svjetlije mrlje koje su nastale interferencijom rendgenskih zraka. Tako je dokazano da su rendgenske zrake valovi s valnom duljinom približno 10^{-10} m. Von Laue je za otkriće difrakcije rendgenskih zraka na kristalima dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1914. godine.

Na temelju ovih otkrića engleski fizičari William i Lawrence Bragg pomoću difrakcije rendgenskih zraka na kristalima, odredili su strukturu kristala i za to dobili Nobelovu nagradu za fiziku 1915. godine.

Padnu li na ravninu koju čine atomi u kristalnoj rešetki rendgenska zraka, dio energije rasipa se na atomima. Neke upadne rendgenske zrake se nakon refleksije pojačavaju, a neke poništavaju, ovisi o tome da li im se vrhovi valova preklapaju ili se preklapa vrh jednog vala s dolinom drugog vala. Označi li se valna duljina rendgenskih zraka s λ , pojačanje zrake dolazi kada je zadovoljena Braggova jednadžba:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

n – cijeli broj;

d – razmak između ravnina atoma u kristalu;

λ – valnu duljinu upadne rendgenske zrake koja ovisi o materijalu od kojeg je načinjena antikatoda.

θ – kut pri kojem se pojačavaju rendgenske zrake, naziva se Braggov kut.

Iz Braggove jednadžbe mogu se izračunati dimenzije jedinične ćelije kristala.

3.2. Molekulna struktura čvrstih čistih tvari

Kristali u kojima su strukturne jedinice molekule nazivaju se molekulni kristali. U anorganskoj kemiji ima ih vrlo malo. Tipičan primjer molekulnog kristala jest kristal joda gdje se molekula sastoji od 2 atoma joda, I_2 .

Mjerenjem je utvrđeno da su atomi joda unutar molekule znatno bliži nego atomi joda pojedinih molekula u kristalu. To znači da su atomi joda unutar molekule povezani jakim međuatomnim silama, dok su privlačne sile između molekula mnogo slabije. Zbog udaljenosti molekula joda u kristalu moguće je volumen kristala smanjiti povišenim tlakom za nekoliko postotaka. Međutim, smanjit će se samo razmak između molekula, dok će razmak između atoma u molekuli ostati isti.

Zbog slabih privlačnih sila između molekula molekulnog kristala zagrijavanjem molekulnih kristala lako se oslobađaju molekule i u obliku pare izlaze iz kristala, to jest sublimiraju. Ukoliko je kristal u zatvorenom prostoru molekule će krećući se ponovno doći u doseg međumolekulnih sila te ponovo ulaziti u kristal.

Kada iz kristala izlazi isto toliko molekula koliko se vraća u kristal nastaje dinamička ravnoteža. Ravnoteža se naziva dinamičkom zato jer kristal i dalje isparava, a njegove pare se i dalje kondenziraju. Kondenziranje para izravno u čvrsto stanje, kao i obrnut proces, naziva se sublimacija. Slobodne molekule oko kristala udaraju o stjenke posude što se očituje kao tlak plina, a on ovisi o međumolekulnim silama i temperaturi.

Sile koje povezuju molekule u molekulnom kristalu nazivaju se van der Waalove privlačne sile prema nizozemskom fizičaru koji je uočio da su te međumolekulne sile mnogo slabije od međuatomnih i djeluju samo kada su molekule međusobno zbijene.

Amorfne tvari; postoje tvari kao što je staklo, smole, guma i mnogi organski polimeri, koje kad očvršćavaju iz tekućeg stanja ne postižu stupanj sredenosti strukture tipičan za kristale, naročito ako je hlađenje bilo brzo. Takve čvrste tvari su amorfne to jest bez forme i imaju različitu strukturu od kristala.

Amorfne tvari imaju specifična kemijska i fizička svojstva. Staklo ima svojstvo da je kruto, čvrsto i otporno na savijanje, a ima i sposobnost tečenja u čvrstom stanju. Staklo se smatra pothlađenom tekućinom.

Amorfne tvari nemaju točno određenu temperaturu taljenja. One mekšaju iznad nekog temperaturnog područja i polako prelaze u tekućinu čija viskoznost opada s porastom temperature. Uzrok tome je postepeno smanjenje sila koje drže tvar u čvrstom stanju.

Primjer je amorfni sumpor koji nastaje ulijevanjem rastaljenog sumpora u hladnu vodu pri čemu nastaju lanci sumpora vezanjem S_8 molekula. Ostavi li se amorfni sumpor nekoliko dana na zraku on će se transformirati u rompski S_8 sumpor.

3.3. Svojstva tekućina

Tekućine, za razliku od čvrstih tvari, nemaju određeni oblik već poprimaju oblik posude u kojoj se nalaze, ali isto kao i čvrste tvari imaju određen volumen. Pod utjecajem tlaka smanjuje se volumen tekućine, a povišenjem temperature on raste, no te su promjene znatno manje nego kod plinova. Te promjene karakteristične su za svaku pojedinu tekućinu i ne postoji zakon koji bi ih definirao, kao što je to slučaj kod plinova.

Zagrijavanjem čvrste tvari na određenoj temperaturi, talištu (ledištu), ona prelazi u tekućinu. Daljnjim zagrijavanjem tekućina prelazi na određenoj temperaturi, vrelištu (rosištu), u plinovito stanje tvari.

Temperatura je toplinska veličina stanja koja označava mjeru srednje kinetičke energije kretanja molekula. Ona odražava intenzitet gibanja atoma i molekula koji se nalaze u tom sustavu.

Talište je temperatura kod koje su u ravnoteži čvrsto i tekuće stanje.

Vrelište je temperatura kod koje tlak para tekućine dosegne vrijednost ukupnog tlaka plinova koji su u kontaktu s površinom tekućine. Vrelište jako ovisi o tlaku plina iznad površine tekućine. Što je tlak niži, niže je i vrelište. Standardno vrelište je pri temperaturi kada je tlak pare tekućine jednak 101 325 Pa.

Kod tlaka okoline 101 325 Pa vrelište vode je na temperaturi 100 °C, kod tlaka okoline 53300 Pa vrelište pada na 83 °C, kod tlaka okoline 6600 Pa na 38 °C, a kod 800 Pa na samo 4 °C!

Što je viša temperatura to je viša kinetička energija i povezivanje molekula je teže. Ukoliko je mirovanje atoma i molekula u nekom sustavu apsolutno, temperatura je 0 K. Tu temperaturu nazivamo apsolutnom nulom, za razliku od nule u Celzijevoj skali

koja je konvencionalna veličina i odgovara talištu leda odnosno ledištu vode pri tlaku 101 325 Pa.

Engleski fizičar lord Kelvin postavio je temperaturnu skalu s apsolutnom nulom koja iznosi $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ta skala naziva se apsolutnom ili Kelvinovom skalom, $T_{(\text{K})} = t^{\circ}\text{C} + 273,15$.

Kad temperatura čvrste tvari dosegne talište oscilacije atoma postanu tako velike da omogućavaju znatnu promjenu položaja. Tako nastaje promjenljiva struktura u kojoj se mijenja koordinacijski broj; on je jedan trenutak 12, drugi 10 ili manji, pa opet raste. Ta promjenljiva i nepravilna struktura karakteristična je za tekućine koje su mnogo sličnije kristalima, a još više amorfnim tvarima, nego plinovima kod kojih se molekule slobodno gibaju.

Zbog nepravilne strukture tekućine su najčešće manje gustoće od kristala, to jest volumen iste mase tekućine nešto je veći od volumena kristala.

Molekule tekućine dovoljno su blizu da postoje znatne privlačne sile među njima. U unutrašnjosti tekućine te su sile jednakomjerne u svim smjerovima. Na površini tekućine te sile nisu uravnotežene, pa zato na površinske molekule tekućine djeluju privlačne sile iz unutrašnjosti tekućine koje ih nastoje pokrenuti u unutrašnjost. Sila koja nastoji smanjiti površinu tekućine naziva se površinska napetost. Površinska napetost razlog je što kapi tekućine imaju oblik kuglice, te da željezna igla pliva na vodi iako željezo ima veću gustoću od vode.

Viskoznost je mjera za sile unutar tekućine koje se opiru tečenju. Tečenje se inducira promjenom temperature ili tlaka, a može se definirati kao pokretanje molekula tekućine u nekom smjeru. Viskoznost tekućina u pravilu opada s porastom temperature.

3.4. Svojstva plinova

Glavna je karakteristika plinova da se njihove molekule kreću slobodno unutar prostora koji je ispunjen plinom. Izuzetak od molekulne građe su plemeniti plinovi koji su monoatomni. Volumen prostora ispunjenog plinom mnogo je veći od volumena svih prisutnih molekula i zbog toga su van der Waalove sile između molekula plina vrlo slabe ili tek neznatne ako se plin nalazi pod vrlo niskim tlakom ili kod vrlo visoke temperature.

Karakteristike idealnog plina su da je volumen molekula plina zanemariv u odnosu na ukupan volumen prostora ispunjenog plinom te da između molekula ne djeluju međumolekulne van der Waalove privlačne sile.

Realni plinovi se kod visoke temperature i niskog tlaka mogu smatrati idealnima i za njih vrijede svi zakoni kao i za idealne plinove. Plin nema svoj volumen ni oblik već preuzima oblik i volumen posude u kojem se nalazi. Molekule plina udaraju o stjenku posude i stvaraju time tlak plina.

Porastom temperature plina pri konstantnom volumenu, u zatvorenoj posudi, molekule se brže kreću, jače udaraju o stjenku i tlak plina raste. Ukoliko je tlak plina konstantan s porastom temperature mora rasti volumen plina. Smanjimo li pri stalnoj temperaturi volumen plina tlak se mora povećati.

Kinetička teorija plinova daje postulate prema kojima plin ima izvjesna mehanička svojstva:

- 1) plin se sastoji od kompaktnih molekula koje su udaljene jedna od druge,
- 2) promjer molekula je 10 % veličine njihovog razmaka kod standardnih okolnosti (273 K i 101 325 Pa) i molekule zauzimaju samo tisućiti dio prostora volumena koji zauzima plin,
- 3) molekule plina brzo se gibaju i stalno sudaraju međusobno ili sa stjenkama posude u kojoj se nalaze;
- 4) broj molekula u jedinici volumena kod konstantnih tlaka i temperature je uvijek isti, kod standardnih okolnosti to je Avogadrov broj $6,022 \cdot 10^{23}$,
- 5) temperatura i tlak plina posljedica su gibanja molekula plina,
- 6) brzina gibanja molekula plina ovisi o njihovoj molekularnoj masi.

Brzina kretanja plinskih molekula, brzina difuzije, uz konstantnu temperaturu obrnuto je razmjerna drugom korijenu njihove molne mase.

$$(\bar{v})_T = \sqrt{\frac{\text{const.}}{M}}$$

Brzina težih molekula manja je od brzine lakših molekula. Amonijak difundira 1,46 puta brže od klorovodika.

Odnos koji pokazuje koliko je neki plin brži od drugog dobije se prema jednadžbi:

$$(\bar{v})_T = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Za idealne plinove vrijedi niz zakona. Uz određena, često zanemariva, odstupanja ti zakoni vrijede i za realne plinove.

Boyle – Mariotteov zakon: „Umnožak volumena i tlaka određene mase plina kod konstantne temperature je konstantan“.

$$(p \cdot V)_T = \text{const.}$$

Charles – Gay Lussacov zakon: „Pri stalnom tlaku i stalnoj množini plina volumen plina raste ili opada za $\frac{1}{273,15}$ volumena pri 0 °C kada temperatura poraste ili padne za 1 °C.

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273,15 \text{ °C}} \cdot t, \text{ gdje je } t \text{ temperature u } \text{°C},$$

$$\text{dakle } V_{(p)} = \text{const.} \cdot T, \text{ uz to je i } p_{(v)} = \text{const.} \cdot T$$

Opći plinski zakon: „Volumen idealnog plina određen je tlakom, temperaturom i brojem molova“. Odnos ovih parametara prikazan je jednadžbom stanja idealnog plina:

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

Konstanta R naziva se opća plinska konstanta i kod standardnih okolnosti iznosi $8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Kada je tlak visok i temperatura niska mora se primijeniti jednadžba stanja realnih plinova, to jest van der Waalsova jednadžba koja uzima u obzir privlačne sile između molekula i volumen molekula, a glasi:

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V - bn) = n \cdot R \cdot T,$$

Pri čemu su a i b van der Waalsove konstante koje se mogu naći u literaturi i karakteristične su veličine za svaki plin.

Daltonov zakon parcijalnih tlakova: „Tlak plinske smjese je zbroj tlakova svakog pojedinog plina u smjesi“.

$$p_u = p_1 + p_2 + \dots p_n$$

Amagatov zakon: „Ukupni volumen plinske smjese je zbroj volumena svake pojedine komponente u smjesi“.

$$V_u = V_1 + V_2 + \dots V_n$$

Kombinirani plinski zakon: „Umnožak volumena i tlaka plina podijeljen s njegovom termodinamičkom temperaturom stalan je za određenu količinu danog plina“.

$$\frac{V_0 \cdot p_0}{T_0} = \frac{V_1 \cdot p_1}{T_1} = \frac{V_2 \cdot p_2}{T_2}.$$

U mnogim kemijskim reakcijama plinovi su reaktanti ili produkti. Volumeni plinova izračunati iz kemijske ekvivalencije odnose se na standardne okolnosti pa se pomoću plinskih zakona moraju preračunati na zadane okolnosti. Ukoliko je volumen plina zadan pri okolnostima različitim od standardnih nužno je prvo proračunati volumen na standardnim okolnostima, a potom ući u kemijsku ekvivalenciju.

4. Elementi i periodni sustav

4.1. Suvremeni pojam kemijskog elementa

Dalton je definirao kemijski element kao vrstu tvari koja se sastoji od jedne određene vrste atoma. Engleski fizičar H. G. J. Moseley izmjerio je 1913. godine Braggovom metodom valne duljine rendgenskih zraka dobivene s antikatodama raznih elemenata i odredio je po dvije valne duljine za svaki element, K_{α} i K_{β} liniju. Tako je snimio emisijski spektar rendgenskih zraka za pojedine elemente.

Poređavši spektre u redu elemenata po rastućim atomnim masama Moseley je uočio da se u redu elemenata valne duljine rendgenskih zraka pravilno smanjuju s rastućim atomnim masama.

Otkrio je linearni zakon elemenata koji glasi: „Drugi korijeni recipročnih vrijednosti valnih duljina rendgenskih zraka nalaze se na pravcu kada ih se postavi nasuprot redu elemenata poredanom po rastućim atomnim masama“.

$$\frac{1}{\lambda} = c \cdot (z - 1)^2.$$

Dijagram koji to prikazuje naziva se Moseleyevim dijagramom. Svakom elementu u nizu dao je broj koji je nazvao atomni ili redni broj, z . Iz toga proizlazi suvremena definicija kemijskog elementa: „Kemijski element je vrsta tvari u kojoj svi atomi imaju isti atomni broj“.

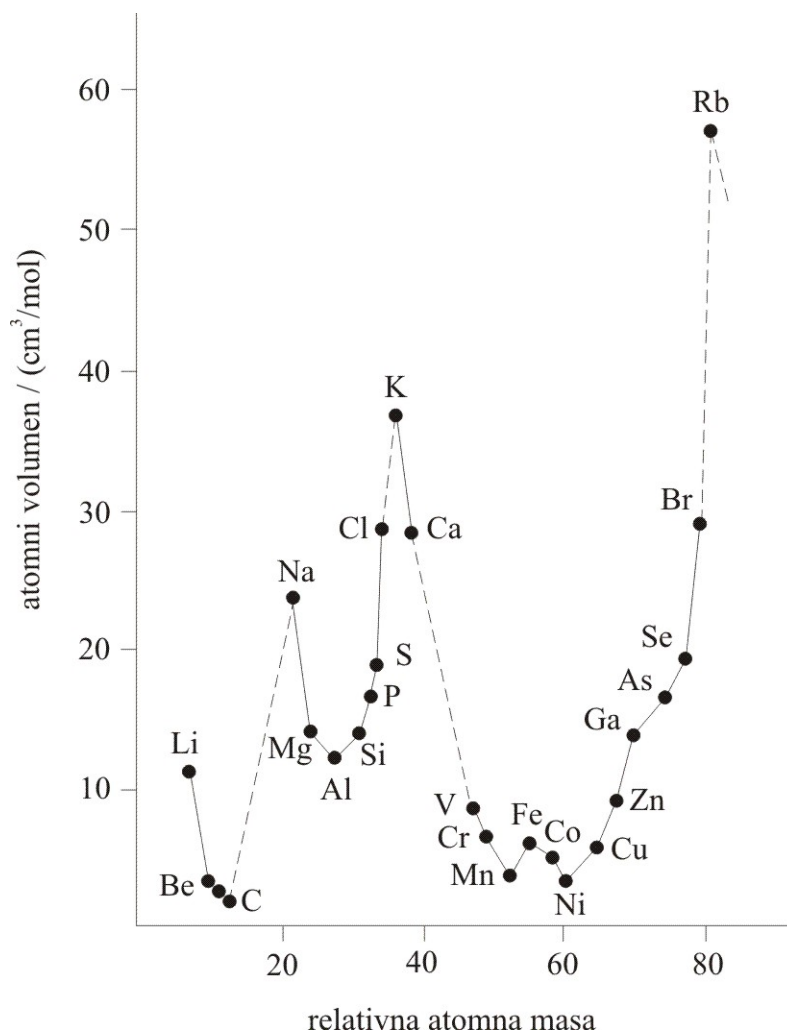
Otkrićem sve većeg broja kemijskih elemenata u 19. stoljeću došlo je do potrebe da se oni razvrstaju prema fizičkim ili kemijskim osobinama. Tako je 1817. godine njemački kemičar J. W. Döbereiner našao tablicu sa skupinama po tri elementa, trijade. Engleski kemičar J. A. R. Newlands je 1864. godine nanizao elemente po rastućoj atomnoj masi i ustanovio da se kemijska svojstva često ponavljaju i to kod svakog osmog elementa. Zato je tada poznate elemente svrstao u grupe po sedam elemenata, a zbog sličnosti sa sustavom intervala u glazbenoj ljestvici gdje je svaki osmi ton isti nazvao je taj sustav zakonom oktava.

Dmitrij Ivanovič Mendeljejev je 1869. godine na sastanku ruskog kemijskog društva objavio tablicu elemenata svrstanih po atomnim masama i kemijskim svojstvima u 6 okomitih grupa. Svoju tablicu sažeto je obrazložio sljedećim tvrdnjama:

- 1) veličina relativne atomne mase određuje svojstva elementa,
- 2) elementi poredani po veličini njihovih relativnih atomnih masa pokazuju periodičnost osobina, to jest nakon određenog broja elemenata dolaze ponovo elementi sličnih svojstava,
- 3) elementi koji nedostaju u sustavu pri takvom razvrstavanju moraju se u prirodi još pronaći,
- 4) relativne atomne mase elemenata moraju odgovarati položaju elemenata u sustavu, to jest mogu se ispraviti ili za nepoznate elemente pretpostaviti.

Mendeljejev je svoju prvu tablicu temeljio uglavnom na tvrdnji da su kemijska svojstva elemenata funkcija njihove relativne atomne mase. Međutim, njemački kemičar Lothar Meyer ustanovio je da su i fizičke osobine elemenata periodične funkcije relativne atomne mase.

Stavimo li relativne atomne mase na apscisu, a atomni volumen na ordinatu, ne dobivamo kontinuiranu, već isprekidanu krivulju i to s prekidima jako izraženim kod alkalijskih elemenata. Na slici 3 prikazana je periodičnost atomnih volumena.



Slika 3: Periodičnost atomnih volumena.

Na temelju svojih otkrića i Mendeljejeve tablice Meyer je predložio novu tablicu, pa se isto tako i on smatra suotkrivačem periodnog zakona elemenata, iako prednost pripada Mendeljejevu. Zanimljivost je da u ono vrijeme periodni sustav nije imao redne brojeve jer Mendeljejev nije nikada prihvatio postavku da elektron dolazi iz atoma jer je za njega atom bio nedjeljiv.

Periodni sustav kojeg je postavio Mendeljejev temeljio se na atomnim masama i grupiranju elemenata prema osobinama, no nizuzemski fizičar A. van den Broek 1911. godine na temelju Rutherfordove teorije atomne jezgre utvrdio je da su elementi u periodnom sustavu poredani po rastućem naboju jezgre, to jest rastućem atomnom broju. Kasnije, 1915. godine, to je potvrdio i Moseley.

Periodni sustav koji je predložio Mendeljejev imao je nekoliko šupljina, ali su one popunjavane pronađenim elementima koji su imali fizička i kemijska svojstva kakva je Mendeljejev predvidio. To je bilo 6 elemenata koji su imali već unaprijed predviđene osobine: Sc, Ga, Ge, Tc, Re, Pa. Za to su 1882. godine Mendeljejev i Meyer odlikovani Davyevom medaljom engleskog kemijskog društva.

Mendeljejeva postavka da osobine kemijskih elemenata ovise o njihovim atomnim masama nije se slagala s 4 para elemenata koji nisu poredani po rastućim atomnim masama, a to su: $^{39,9}_{18}\text{Ar}$ i $^{39,1}_{19}\text{K}$, $^{58,9}_{27}\text{Co}$ i $^{58,7}_{28}\text{Ni}$, $^{127,6}_{52}\text{Te}$ i $^{126,9}_{53}\text{I}$, te $^{232}_{90}\text{Th}$ i $^{231}_{91}\text{Pa}$. No, raspored navedenih parova elemenata u periodnom sustavu je točan jer se uzimaju u obzir rastući atomni brojevi.

Otkriće izotopa razjasnilo je zašto kod navedena 4 para elemenata prethodnik ima veću atomnu masu od sljedbenika. Ispitivanjem je pronađeno da prethodni teži elementi imaju u izotopnoj smjesi veći postotak težeg izotopa, dok je kod idućeg, lakšeg elementa, veći postotak lakšeg izotopa.

Periodni zakon elemenata glasi: „Osobine kemijskih elemenata periodična su funkcija njihovih atomnih ili rednih brojeva.“

4.2. Periodni sustav elemenata

Periodni sustav koji je predložio Mendeljejev naziva se periodni sustav kratkih perioda. Međutim, danas se rabi periodni sustav dugih perioda koji je pregledniji, bolje prikazuje povezanost sličnih elemenata, a isto tako oštrije odjeljuje elemente različitih svojstava. U njemu su elementi svrstani u 7 vodoravnih redova koje nazivamo periodama.

Među njima je jedna vrlo kratka perioda od samo 2 elementa, H i He, dvije kratke periode svaka s 8 elemenata, dvije duge periode svaka s 18 elemenata, jedna vrlo duga perioda s 32 elementa i jedna nepotpuna perioda s 26 elemenata.

Svaka perioda počinje alkalijskim metalom, a završava plemenitim plinom. Periodni sustav se dijeli i u okomite kolone, u 18 skupina ili grupa. Elementi iste skupine imaju slična fizička i kemijska svojstva pa se nazivaju srodnici. Elemente dijelimo na glavne elemente, prijelazne elemente i unutarnje prijelazne elemente.

Glavni elementi su lijevo i desno u periodama, 1. i 2. te 13. – 18. skupina. Prijelazni elementi smješteni su samo u 4. – 7. periodi, a popunjavaju 3. – 12. skupinu. Ovdje se nalaze i elementi koji su sintetizirani u posljednjih 30 godina, a koje je priznao i dao im imena IUPAC – Međunarodno udruženje za čistu i primijenjenu kemiju. Unutarnji prijelazni elementi nalaze se unutar 6. i 7. periode, dakle vrlo duge periode i nepopunjene periode. Oni čine dvije vodoravne skupine. Skupina 6. periode naziva se lantanidi ili rijetke zemlje jer se u periodnom sustavu nalaze iza lantana. Skupina 7. periode naziva se aktinidi jer se u periodnom sustavu nalazi iza aktinija.

Uobičajeno je da element imenuje onaj tko ga pronađe. IUPAC jedno vrijeme nije htjela imenovati elemente iza rednog broja 103 zbog nesuglasica oko imena između Rusa i Amerikanaca, a kasnije Rusa i Nijemaca. Nakon što su nesporazumi riješeni, u periodu 1997. do 2003. godine IUPAC je prihvatila konačna imena:

- 104 Rf raderfordij – rutherfordium,
- 105 Db dubnij – dubnium,
- 106 Sg siborgij – seaborgium,
- 107 Bh borij – bohrium,
- 108 Hs hasij – hassium,
- 109 Mt majtnerij – meitnerium,
- 110 Ds darmštati – darmstadtium.

Nazivi elemenata s rednim brojem 111 i 112 još nisu prihvaćeni. Za 111. element prijedlog je Rg rendgenij.

Tehnecij s rednim brojem 43 i prometij s rednim brojem 61 ne postoje u prirodi. U periodnom sustavu od polonija koji ima redni broj 84 svi su elementi radioaktivni, a od americija s rednim brojem 95 i umjetno sintetizirani.

Položaj vodika u 1. periodu je upitan, teško je ustvrditi pripada li vodik 1. ili 17. skupini jer po svojim kemijskim svojstvima može pripadati u obje skupine, u alkalijske metale i halogene elemente.

Periodni sustav dijelimo i prema fizičkim i kemijskim karakteristikama elemenata.

Metali se nalaze na lijevoj strani, u sredini te u donjem lijevom uglu p elemenata. Metalne osobine su: veliku električnu i toplinsku vodljivost, metalni sjaj, nisku elektronegativnost, kovkost.

Nemetali se nalaze na desnoj strani periodnog sustava, prema gore. Karakteristična su im svojstva: velika elektronegativnost i česta pojava alotropnih modifikacija (bijeli, crveni i crni fofor; kisik, ozon; rompski, monoklinski sumpor).

Metaloidi čine prijelaz između metala i nemetala. Nemaju izrazita metalna svojstva.

Metalna svojstva najizrazitija su kod elemenata u donjem lijevom uglu periodnog sustava, nemetalna svojstva najizrazitija su kod elemenata u desnom gornjem uglu, a metaloidi se nalaze na dijagonali od sredine prema donjem desnom uglu. To su: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po.

Svoje puno značenje periodni sustav dobio je tek s pojavom kvantne teorije elektronske strukture atoma jer raspored elektrona oko atomne jezgre određuje svojstva elemenata, a time i strukturu periodnog sustava.

5. Elektronska struktura atoma

X i γ zrake su elektromagnetni valovi poput vidljive svjetlosti, samo manje valne duljine. Valne duljine svih valova nazivaju se elektromagnetni spektar. Boje vidljivog spektra su: crvena, narančasta, žuta, zelena, modra i ljubičasta. Područje valnih duljina vidljivog svjetla je 400 – 800 nm.

Užarena čvrsta tijela emitiraju zrake svih mogućih valnih duljina i te zrake daju kontinuirani spektar, poput sunčevog spektra. Međutim, užareni plinovi daju linijski spektar, to jest emitiraju zrake samo određene valne duljine.

Linijski spektar dat će svaki element kada se na visokoj temperaturi (električni luk ili iskra) nalazi u užarenom plinovitom stanju. Emitira li element svjetlost taj spektar naziva se emisijski spektar. Na temelju emisijskih spektara možemo identificirati elemente u nekom analiziranom uzorku. Tu metodu nazivamo emisijskom spektralnom analizom.

Osim emisijskog spektra postoji i apsorpcijski spektar, a dobivamo ga zato što tvar apsorbira zrake određene valne duljine. Ovo svojstvo također služi u analitičkoj kemiji za identifikaciju te određivanje kemijskog sastava tvari, a postupak se naziva apsorpcijska spektralna analiza.

Kako su i emisijski i apsorpcijski spektri strogo karakterizirani prirodom tvari koja ih daje logički slijedi da im je izvor atom tvari, to jest u atomima postoje strukturni dijelovi koji mogu emitirati i apsorbirati elektromagnetne valove.

Nizozemski fizičar H. A. Lorentz utvrdio je da su u atomu elektroni oni koji emitiraju odnosno apsorbiraju svjetlost, pa emisijski linijski spektar ovisi o elektronskoj strukturi atoma.

5.1. Kvantna teorija

Emitiranje kontinuiranog spektra užarenih čvrstih tijela ovisi o strukturi atoma. Kada zagrijavamo čvrstu tvar boja te tvari mijenja se od tamno crvene (visoke valne duljine), crveno – žute, žute do bijelog usijanja (niske valne duljine). S porastom temperature tijela pomiče se intenzitet boja zračenja prema kraćim valnim duljinama.

Njemački fizičar Max Planck eksperimentalno je dobio krivulje zračenja koje pokazuju da porastom temperature tijela raste brzina osciliranja molekula, ali i energija zračenja. Taj porast postiže svoj maksimum i onda naglo opada. Maksimumi gustoće energije zračenja oscilirajućih molekula pomiču se prema kraćim valnim duljinama s porastom temperature.

Postojanje maksimuma pokazuje da određenoj valnoj duljini odgovara određena energija. Maksimumi rastu s opadanjem valne duljine, a s opadanjem valne duljine raste i broj titraja zračenja u sekundi jer je $\nu = \frac{c}{\lambda}$, to znači da je količina energije zračenja razmjerna broju titraja zračenja u sekundi.

Planck je 1900. godine postavio kvantnu teoriju diskontinuiranosti energije koja glasi: „Užareno tijelo ne može emitirati ili apsorbirati energiju zračenja određene valne duljine u bilo kojim malim količinama, već samo može emitirati ili apsorbirati višekratnik od određene najmanje količine energije zračenja koji je za svaki broj titraja zračenja u sekundi različit i njemu razmjeran.“ Za tu teoriju dobio je Nobelovu nagradu 1918. godine.

Najmanja količina energije zračenja, kvant zračenja, atom energije, dan je Planckovom jednadžbom:

$$E = h \cdot \nu$$

gdje je E energija kvanta zračenja,

ν - frekvencija,

h – Planckova konstanta proporcionalnosti koja iznosi $6,626176 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Energija koju može emitirati ili apsorbirati neko tijelo jednaka je:

$$E = n \cdot h \cdot \nu$$

gdje je n cijeli broj, to jest broj oscilirajućih atoma ili molekula.

Kako je frekvencija obrnuto razmjerna duljini vala to iz Planckove jednadžbe slijedi da se kratkovalno zračenje sastoji od velikih količina energije, dok se dugovalno zračenje sastoji od malih količina energije. Jedan oscilator ne emitira zračenje konstantno već skokovito u količinama koje sadrže 1 ili više kvanta energije.

Nedugo iza otkrića Planckove kvantne teorije diskontinuiranosti energije A. Einstein je objasnio fotoelektrični efekt po kojem se elektroni u metalima pod utjecajem ultraljubičastih i rendgenskih zraka s primljenom energijom mogu osloboditi iz zračene tvari, pretpostavio je da se i svjetlost sastoji iz kvanta svjetlosti ili atoma svjetlosti koji imaju također energiju kao val:

$$E = h \cdot \nu .$$

Lewis je 1926. godine atome svjetlosti nazvao fotonima, γ . Foton je dobio naziv prema grčkoj riječi *phos* što znači svjetlo. Oslobođeni elektroni zračene tvari nazivaju se fotoelektronima. Kako bi se oslobodili fotoelektroni za različite metale treba rabiti zračenje različite minimalne valne duljine. Maksimalna duljina vala koja još izaziva fotoelektrični efekt naziva se fotoelektrični prag.

Metal apsorbira zračenje i energija fotona $h \cdot \nu$ pretvara se u energiju fotoelektrona. Jedan dio te energije troši se na izlazak fotoelektrona iz metala, to je energija ionizacije. Ostatak je kinetička energija fotoelektrona. Einsteinova fotoelektrična jednadžba glasi:

$$h \cdot \nu = E_i + \frac{m \cdot v^2}{2} .$$

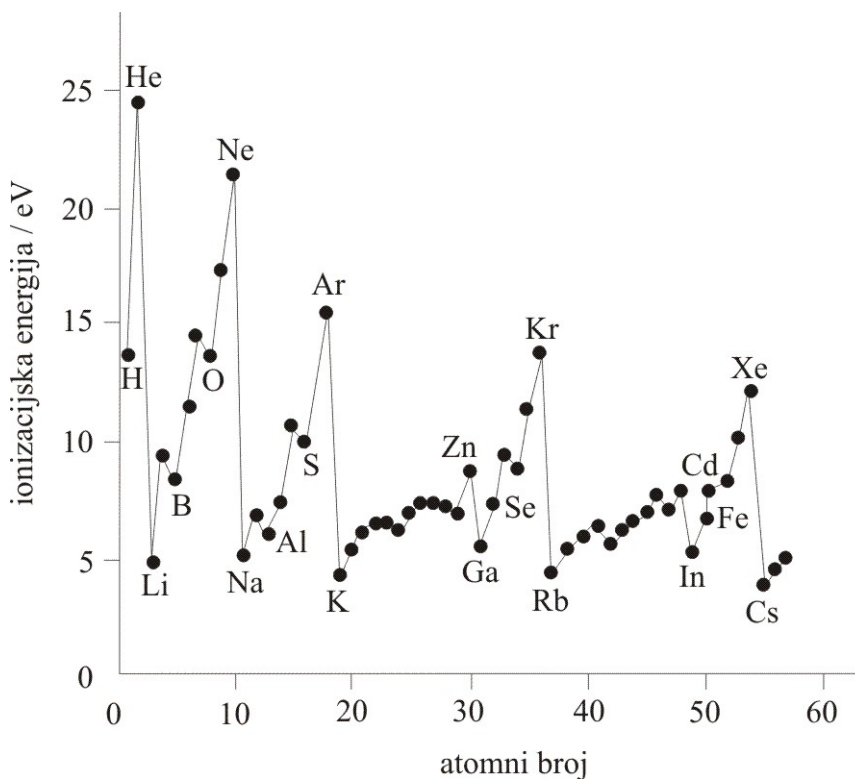
Za to otkriće Einstein je 1921. godine dobio Nobelovu nagradu.

Fizičari James Franck i Gustav Hertz, nobelovci iz 1925. godine, otkrili su da vrlo brzi elektroni kada se međusobno sudare mogu promijeniti stanje atoma ili molekule od normalnog električnog stanja u pobuđeno stanje. Kod dovoljno velike kinetičke energije elektrona mogu međusobnim sudarom čak izbiti elektron iz atoma ili molekule i tako ionizirati atom ili molekulu.

Napon od 13,6 V odgovara energiji koja je potrebna da se elektron vodika potpuno izbací iz atoma te tako nastanu proton i oslobođeni elektron. Zato se taj napon naziva ionizacijskim potencijalom vodikovog atoma, a energija od 13,6 eV naziva se energija ionizacije vodikova atoma. Jedan eV odgovara energiji od $1,603 \cdot 10^{-19}$ J.

U periodnom sustavu metali imaju manju energiju ionizacije od nemetala. Energija ionizacije se smanjuje u istoj skupini porastom atomnog broja, odnosno porastom volumena atoma. To ukazuje da elektron u velikom atomu nije tako jako vezan za jezgru kao elektron u malom atomu.

Energija ionizacije najveća je za plemenite plinove. Ona raste u periodi od lijeva na desno, a uzrok tome je što porastom atomnog broja raste i naboj jezgre, a time i njena privlačna sila. Kod alkalijskog metala u sljedećoj periodi naglo opada energija ionizacije. To znači da je novi elektron slabije vezan i da se nalazi u orbitali, krivulji kretanja, udaljenijoj od jezgre. Ove eksperimentalne rezultate teorijski je pretpostavio Niels Bohr. Odnos prve energije ionizacije i atomskog broja prikazan je na slici 4.



Slika 4: Odnos prve energije ionizacije i atomnog broja.

Danski fizičar Niels Bohr je na temelju Planckove kvantne teorije diskontinuiranosti energije, odnosno Einsteinove teorije fotoelektričnog efekta pretpostavio da buduću svjetlost frekvencije ν može neka tvar emitirati ili apsorbirati samo u kvantima energije $h \cdot \nu$, kako bi vodikov atom emitirao atom svjetlosti $h \cdot \nu$ elektron mora skočiti na određenu putanju bliže jezgri na kojoj će imati manju energiju upravo za $h \cdot \nu$.

I. Bohrov postulat glasi: „Vodikov atom postoji u određenim osnovnim stanjima, takozvanim stacionarnim stanjima, a da ne emitira energiju.“ Elektron se kreće oko jezgre po određenim putanjama, takozvanim dopuštenim putanjama, a da pri tom ne emitira energiju. Najkraća od tih putanja odgovara osnovnom ili normalnom stanju atoma u kojem atom ima najmanju moguću energiju. To je najstabilnije stanje atoma i u tom stanju nema zračenja energije.

Dovedemo li elektronu izvana energiju tako da za 10^{-13} s prijeđe u stanje s više energije elektron se nalazi u podraženom ili pobuđenom stanju. Međutim, elektron se u pobuđenom stanju nalazi vrlo kratko, 10^{-8} s, a onda se vraća natrag i pritom emitira količinu energije $h \cdot \nu$.

II. Bohrov postulat glasi: „Apsorpcija odnosno emisija energije iz atoma zbiva se samo prilikom skoka elektrona s jedne dopuštene putanje na drugu“.

Elektron u pobuđenom stanju mora prijeći na jednu od udaljenijih putanja, to jest prelazi na viši energijski nivo. Ukoliko je energija elektrona na nižem energijskom nivou E_1 , a na višem E_2 , onda je primljena odnosno apsorbirana količina energije određena Bohrovim pravilom frekvencije:

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

Kod toga atom apsorbira ili emitira foton kojem je frekvencija određena Bohrovim pravilom frekvencije:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}.$$

Bohr je izračunao polumjer i brzinu kruženja elektrona pretpostavivši da su putanje elektrona kružnice. Izračunao je polumjer putanja po kojima se može kretati elektron u atomu vodika:

$$r = n^2 \cdot 52,9167 \text{ pm}.$$

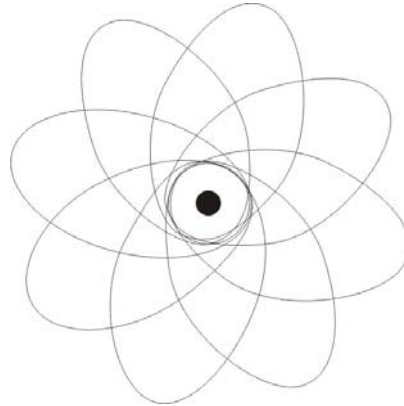
Broj n nazvan je glavni kvantni broj Bohrove putanje. Bohr je izračunao i brzinu kretanja elektrona u orbitalama vodikovog atoma koja iznosi:

$$\bar{v}_e = \frac{2,18 \cdot 10^6}{n} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

što je za $n = 1$ približno $2000 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ i manje je od 1 % brzine svjetlosti koja iznosi približno $300\,000 \frac{\text{km}}{\text{s}}$.

5.2. Sommerfeldovo poopćenje Bohrove teorije

Njemački fizičar Arnold Sommerfeld pretpostavio je da uz kružne postoje i eliptične putanja elektrona. U eliptičnoj putanji elektron se ubrzava kad dolazi bliže jezgri, a usporava kad se od nje udaljava. Elektron se kreće po takozvanoj rozeti kao što je prikazano na slici 5 jer promjena u brzini elektrona djeluje na položaj velike poluosi u prostoru te elektroni na svojoj putanji oko jezgre nemaju stalnu orijentaciju.



Slika 5: Putanja elektrona oko jezgre.

U atomu s više elektrona razlika između energije kružne i eliptične putanje prilično je velika i jako ovisi o izduženosti elipse. Primijenivši kvantne uvjete na eliptične putanje Sommerfeld je utvrdio da je velika poluos a određena glavnim kvantnim brojem n , dok je mala poluos b određena odnosom:

$$\frac{a}{b} = \frac{n}{l}$$

gdje je l sporedni ili azimutski kvantni broj, odnosno energijski podnivo glavnog energijskog nivoa. Oblik eliptične putanje određen je odnosom glavnog i sporednog kvantnog broja.

U svakom glavnom kvantnom nivou elektroni koji se kreću po kružnici imaju najveću energiju. Tako su $1s$, $2p$, $3d$ i $4f$ orbitale kružnice dok su primjerice $2s$, $3s$, $4s$ i $5s$ orbitale koje imaju najmanju energiju unutar glavnog energijskog nivoa jer se elektroni kreću po najizduženijim elipsama.

Na primjer litij s elektronskom konfiguracijom $1s^2 2s^1$ ima jedan elektron u najvišem glavnom kvantnom nivou, 2. nivou, koji lako prelazi iz osnovnog stanja u više energijske nivoe, a na povratku emitira svjetlost. Taj elektron je litijev valentni elektron. Za $n = 2$ imamo dva podnivoa označena s $2s$ (elipsa) i $2p$ (kružnica). Kako je nivo $2s$ niži od nivoa $2p$ znači da je elektron u toj orbitali pod većim utjecajem jezgre.

Za $n = 3$ podnivoi su $3s$ (elipsa), $3p$ (elipsa) i $3d$ (kružnica), a za $n = 4$ podnivoi su $4s$ (elipsa), $4p$ (elipsa) i $4d$ (elipsa) i $4f$ (kružnica).

Ova slova odabrana su prema engleskim nazivima: s – sharp, oštra; p – principal, glavna; d – diffuse, rastegnuta i f – fundamental, osnovna. Njima se označavaju elektronske orbitale i piše elektronska konfiguracija atoma odnosno iona.

5.3. Kvantni brojevi

Glavni kvantni broj n predstavlja glavni energijski nivo elektrona i označava broj periode u kojoj se element nalazi.

Sporedni ili azimutski kvantni broj l ukazuje na izduženost eliptične putanje elektrona oko jezgre. Brojčane vrijednosti sporednog kvantnog broja su: $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots (n - 1)$ i odgovaraju s, p, d, f orbitalama.

Za $n = 1$ $l = 0$ u 1. periodi popunjavaju se samo s orbitale.
 Za $n = 2$ $l = 0, 1$ u 2. periodi popunjavaju se s i p orbitale.
 Za $n = 3$ $l = 0, 1, 2$ u 3. periodi popunjavaju se s, p i d orbitale.
 Za $n = 4$ $l = 0, 1, 2, 3$ u 4. periodi popunjavaju se s, p, d i f orbitale.

Magnetni kvantni broj m_l ; putanja elektrona može se orijentirati prema vanjskom magnetnom polju tako da je osovina putanje elektrona postavljena antiparalelno, okomito i paralelno prema smjeru magnetnog polja. Ne postoji li vanjsko magnetno polje energijski podnivoi istog n i l , ali različitim m_l , su degenerirani, to jest imaju istu energiju samo različitu orijentaciju u prostoru.

Magnetni kvantni broj može imati vrijednosti:

$$m_l = +l, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l.$$

Kvantni broj spina m_s ; elektron se ponaša kao mali magnet u magnetnom polju. Kutni zamah ili spin iznosi u paralelnom mjeru $+\frac{1}{2}$, a u antiparalelnom $-\frac{1}{2}$, što su dva vrlo bliska energijska stanja. Njima odgovara kvantni broj spina koji može imati vrijednosti:

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ i } -\frac{1}{2}.$$

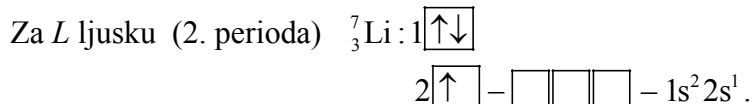
Maksimalan broj elektrona u pojedinom glavnom energijskom nivou je $2 \cdot n^2$. Za $n = 1$ to je 2, za $n = 2$ je 8, za $n = 3$ je 18 i za $n = 4$ je 32.

Stabilnost orbitala; energijski je najstabilnija orbitala, ima najnižu energiju, kojoj je najniži zbroj vrijednosti kvantnih brojeva ($n + l$). Imaju li dvije orbitale isti zbroj ($n + l$) stabilnija je ona s nižom vrijednosti n . Zato je $4s$ orbitala stabilnija od $4p$ orbitale i $3d$ orbitale, a $3d$ orbitala stabilnija je od $4p$ orbitale jer joj je n niži.

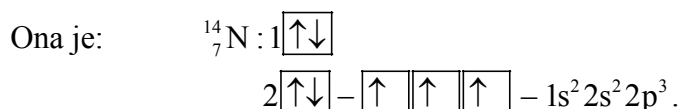
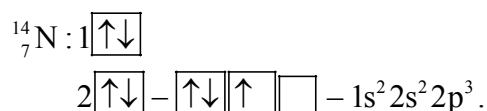
Elektroni iz s, p, d i f orbitala istog glavnog kvantnog nivoa na različitim su udaljenostima od atomne jezgre. Tako su s elektroni dulje u blizini jezgre nego p elektroni, a p elektroni dulje nego d elektroni. To znači da se s elektroni istog kvantnog nivoa mogu najteže izdvojiti iz atoma.

Unutar glavnog kvantnog nivoa energijski je najstabilnija s orbitala, a stabilnost opada u nizu $s > p > d > f$. Zbog prodiranja s orbitale u blizinu jezgre energija $4s$ orbitale je čak niža od energije $3d$ orbitale, a energija $6s$ orbitale niža je od energije $4f$ orbitale.

Izgradnju elektronskih ljusaka može se prikazati i shematski tako da svaku m_l orbitalu prikažemo kao kvadratić u kojem je elektron sam ili s drugim elektronom suprotnog spina.

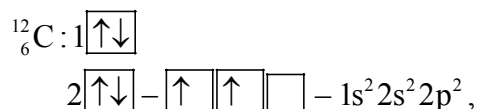


Prije pisanja elektronskih konfiguracija ostalih elemenata bitno je napomenuti da elektroni zbog međusobnog odbijanja nastoje ući svaki u svoju orbitalu pa tako elektronska konfiguracija dušika nije:

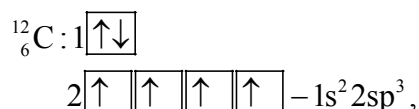


Hundovo pravilo glasi: „Elektroni se razmještaju unutar istovrsnih orbitala (s , p , d , f) tako da je broj nesparenih elektrona s paralelnim spinovima maksimalan.“

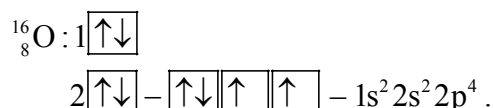
Tako se elektronska konfiguracija ugljika piše:



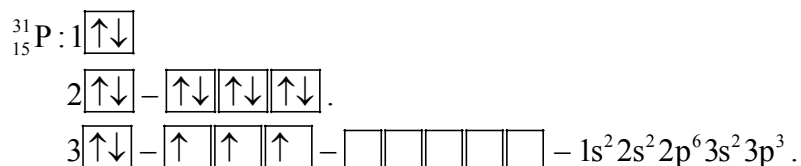
a uz dovođenje energije prelazi u:



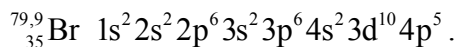
Elektronska konfiguracija kisika piše se:



Elektronska konfiguracija atoma fosfora, elementa 3. periode, M ljuska, piše se:

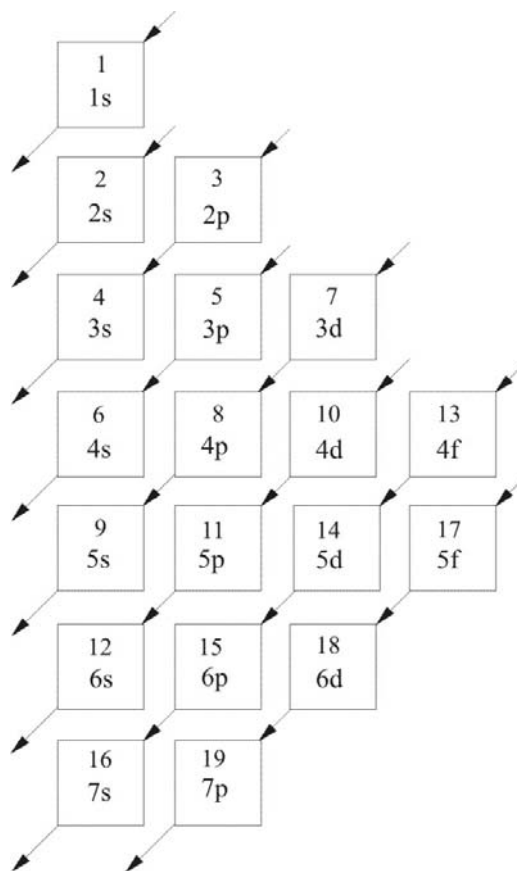


U 4. periodu popunjava se N ljuska i popunjavanje pojedinih energijskih nivoa ne ide pravilno po redoslijedu glavnih kvantnih nivoa već elektroni poslije $3p$ orbitale prvo počinju popunjavati $4s$ orbitalu, a tek potom $3d$ orbitale. Razlog ovog preskakanja je što je energijski nivo $3d$ orbitale viši od nivoa $4s$ orbitale. Primjer je brom:



Elektron po eliptičkoj putanji kao što je $4s$ periodički ulazi u prostor unutrašnjih ljuski i u perihelu, to jest u točki na putanji elektrona najbližoj jezgri, jako se približava jezgri što mu smanjuje potencijalnu energiju jer naboj jezgre nije kompenziran elektronima vanjskih ljuski. Elektron iz $4s$ orbitale može jače prodirati prema jezgri nego elektron iz $3d$ orbitale. To se naziva penetracijski efekt ili učinak prodiranja. Penetracijski efekt pojavljuje se kod svih težih atoma.

Na slici 6 prikazana je shema popunjavanja elektronskih orbitala u atomu.



Slika 6: Shema popunjavanja elektronskih orbitala u atomu.

Porastom glavnog kvantnog broja razlika energija između orbitala sve je manja što je posljedica porasta pozitivnog naboja jezgre. Razlika energija između $5s$ i $4s$ orbitale manja je od razlike energija između $3s$ i $2s$ orbitale. Isto tako kod viših glavnih kvantnih nivoa manja je razlika energija između s i d ili d i f orbitala istog glavnog kvantnog nivoa. Zbog toga atomi mnogih elemenata mogu imati razne elektronske konfiguracije koje su energijski vrlo bliske. Energijski nivo $5f$ i $6d$ orbitale gotovo je identičan.

U periodnom sustavu ne mogu atomi dvaju elemenata imati istu elektronsku konfiguraciju. Ta raspodjela elektrona u pojedinim kvantnim nivoima određena je Paulijevim principom zabrane za čije otkriće je 1945. godine Pauli dobio Nobelovu nagradu.

Paulijev princip zabrane glasi: „U atomu ne mogu dva elektrona imati ista sva četiri kvantna broja: n , l , m_l i m_s .“

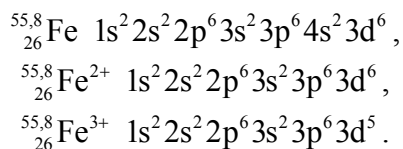
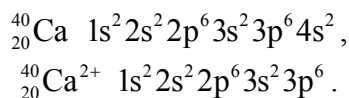
Energijsko stanje svakog elektrona u atomu određeno je vrijednostima kvantnih brojeva. Uz to, dva elektrona mogu zauzeti istu orbitalu samo ako su im spinovi suprotni.

Sve su zakonitosti u periodnom sustavu elemenata posljedica elektronske konfiguracije atoma. Popunjavanjem pojedinih elektronskih ljuski nastaju atomi elemenata višeg atomnog broja slične elektronske konfiguracije atomima elemenata nižeg atomnog broja koji popunjavaju prethodnu ljusku, a time dolazi i do periodičnosti svojstava elemenata.

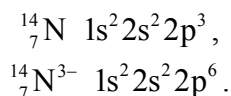
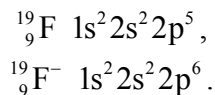
Svojstva elemenata prvenstveno ovise o elektronskoj konfiguraciji vanjske ljuske elektronskog omotača. Elementi čiji atomi imaju istu elektronsku konfiguraciju vanjske ljuske, a razlikuju se po elektronskoj konfiguraciji unutarnjih ljusaka pokazuju veliku sličnost.

Najstabilniju elektronsku konfiguraciju imaju atomi plemenitih plinova, a uzrok tome je sfernosimetrični prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona oko jezgre. Velika stabilnost atoma plemenitih plinova očituje se i u velikoj energiji koju je potrebno dovesti za njihovu ionizaciju.

Elektronska konfiguracija atoma vodika je $1s^1$, ion H^+ nastaje kada atom otpusti elektron. Elektronska konfiguracije iona H^+ je $1s^0$. Kation nastaje kada atom otpušta elektrone, primjeri su kalcij i željezo:

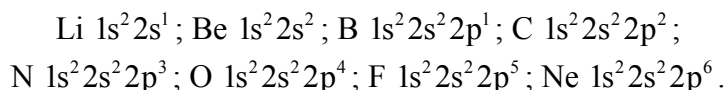


Anioni nastaju kada atom prima elektrone, primjeri su fluor i dušik:



Elektronska konfiguracija popunjene K ljuske je $1s^2$. U 1. periodu, najkraćoj periodu, nalaze se samo H s elektronskom konfiguracijom $1s^1$ i He s elektronskom konfiguracijom $1s^2$.

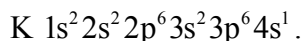
Elektronska konfiguracija popunjene *L* ljuske je $1s^2 2s^2 2p^6$. S litijem počinje 2. perioda i sadrži 8 elemenata.



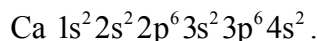
Elektronska konfiguracija popunjene *M* ljuske je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. S natrijem počinje 3. perioda i sadrži 8 elemenata, a završava s argonom. Popunjava se pravilno.



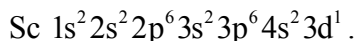
Elektronska konfiguracija popunjene *N* ljuske je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$. U 4. periodi ima 18 elemenata. Valentni elektron kalija nije *3d* elektron, već je to *4s* elektron. Prema tome elektronska konfiguracija kalija je:



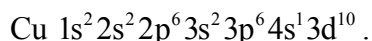
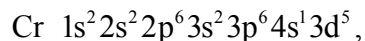
Kalcijevi valentni elektroni također su u *4s* orbitali:



Sljedeći element je skandij, redni broj 21, kod njega su valentni elektroni *4s* i *3d*:

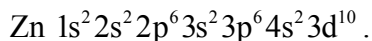


Prijelazni elementi počinju popunjavati *d* orbitalu. Iznimke od pravilnog popunjavanja elektronskog omotača u 4. periodu su atomi kroma i bakra:

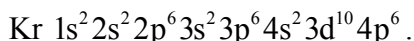


U četvrtoj periodu prijelazni elementi imaju valentne elektrone *4s* i *3d* (prvi niz prijelaznih metala), u petoj periodu valentni elektroni prijelaznih elemenata su *5s* i *4d* (drugi niz prijelaznih metala).

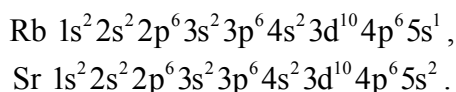
Elementi od rednog broja 22 do 30, to jest od titana do cinka popunjavaju elektrone *3d* orbitalu, konfiguracija cinka je:



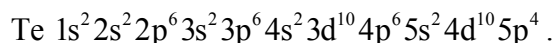
Tek kad je popunjena *3d* orbitala počinje se popunjavati *4p* orbitala koja je popunjena s kriptom koji ima redni broj 36:



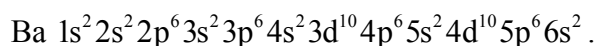
Elektronska konfiguracija popunjene *O* ljuske je $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^6$. U 5. periodi je 18 elemenata, valentni elektroni smješteni su u $5s$, $4d$, i $5p$ orbitali. Rubidij i stroncij imaju elektronsku konfiguraciju:



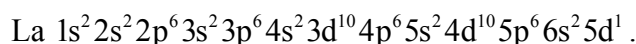
Sljedeći elektron u atomu itrija, redni broj 39, popunjava $4d$ orbitalu. Kad je popunjena $4d$ orbitala počinje se popunjavati $5p$ orbitala. Iznimke su Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag. Elektronska konfiguracija telura s rednim brojem 52 je:



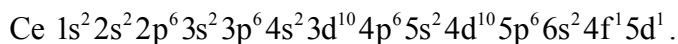
Elektronska konfiguracija popunjene *P* ljuske je $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$. U 6. periodi ima 32 elementa. Atom barija s rednim brojem 56 ima elektronsku konfiguraciju:



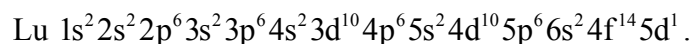
Iza njega je lantan s elektronskom konfiguracijom koja je izuzetak od pravilnog popunjavanja:



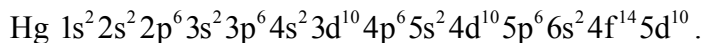
Idući elektron ne zauzima više $5d$ orbitalu već $4f$ koja je energijski povoljnija. Tako je konfiguracija cerija s rednim brojem 58:



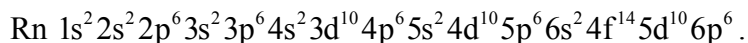
Dalje se $4f$ orbitala popunjava do $4f^{14}$, sve do lutecija:



Ti elementi poznati su pod nazivom lantanidi. Nakon popunjenja $4f$ orbitale nastavlja se popunjavanje $5d$ podljuske što se završava s živom:

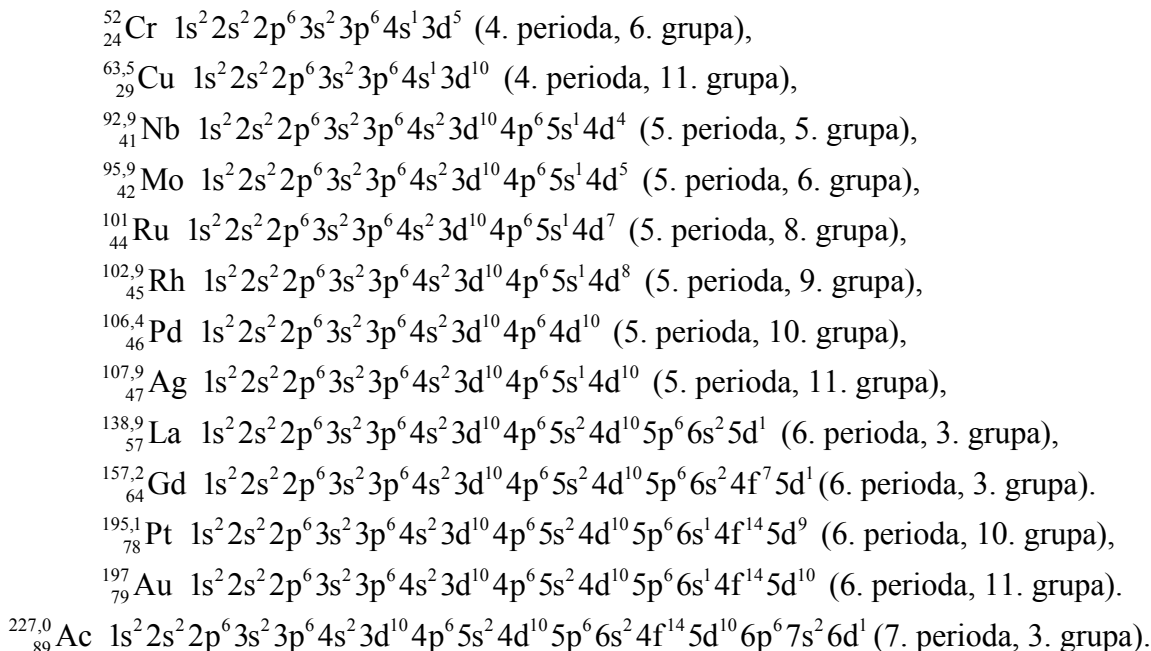


Od atoma talija s rednim brojem 81 popunjava se $6p$ orbitala, ona je popunjena s plemenitim plinom radonom:



Q ljuska popunjavaju elektroni atoma elemenata 7. periode. Ona ima 26 elemenata. Izgradnja sedme periode je slična šestoj samo što sedma perioda nije završena, ali d elementi su već sintetizirani u laboratoriju. Unutarnji prijelazni elementi čiji elektroni popunjavaju $5f$ orbitalu nazivaju se aktinidi.

Kod pojedinih elemenata ne dolazi do pravilnog popunjavanja atomskih orbitala. Te anomalije su izazvane stabilnošću do polovice popunjenih (paramagnetične tvari) ili potpuno popunjenih orbitala (dijamagnetične tvari). Anomalije elektronske konfiguracije su kod sljedećih elemenata:



Atomi glavnih elemenata, elemenata 1. i 2. te 13. – 18. skupine, popunjavaju u najvišem energijskom nivou s i p orbitale od ns^1 do np^6 , dok su niži energijski nivoi popunjeni. Glavni elementi nazivaju se s i p elementima jer u najvišem energijskom nivou njihovi atomi popunjavaju s i p orbitale.

Atomi prijelaznih elemenata popunjavaju u pravilu d orbitale prethodne ljuske, od $(n-1)d^1$ do $(n-1)d^{10}$. Atomi elemenata 12. skupine imaju već popunjenu d orbitalu, pa se u pojedinoj znanstvenoj literaturi elementi 12. skupine svrstavaju u glavne elemente.

Atomi unutarnjih prijelaznih elemenata, lantanidi i aktinidi, popunjavaju $4f$ i $5f$ orbitale, dakle $(n-2)f^1$ do $(n-2)f^{14}$. Ti elementi se nalaze unutar 3. skupine i nazivaju se f elementi jer u najvišem energijskom nivou popunjavaju f orbitale.

5.4. Valovi materije i de Broglieova hipoteza

Svjetlost ima ne samo valna već i korpuskularna to jest čestična svojstva. Američki fizičar A. H. Compton 1922. godine ustanovio je da valna duljina rasipne zrake nije identična s valnom duljinom upadne zrake, već je veća od nje. Ovaj Comptonov efekt tumači se time da sudarom atoma svjetlosti, fotona, s elektronom u atomu dolazi do otklona fotona pri čemu foton gubi dio energije, a to se očituje u povećanju valne duljine rasipne zrake. To je izravan dokaz korpuskularne prirode svjetlosti. Foton je istodobno i val i čestica, to jest foton je dvojne prirode. Za to otkriće dobio je Compton 1927. godine Nobelovu nagradu za fiziku.

Francuski fizičar Louis de Broglie uočio je da je energija fotona kao vala frekvencije ν jednaka $E = h\nu$, te da je energija fotona kao čestice jednaka $E = m \cdot c^2$. On je izjednačio te dvije jednadžbe i dobio odnos valne duljine fotona te njegove mase i brzine:

$$m \cdot c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \text{jer je} \quad \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}, \quad \text{a iz čega proizlazi da je:} \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

gdje je c brzina svjetlosti.

De Broglie je postavio odgovarajuću jednadžbu za odnos mase i brzine elektrona, to jest da je duljina vala elektrona jednaka:

$$\lambda = \frac{h}{m\bar{v}}$$

gdje je \bar{v} brzina elektrona.

Pretpostavio je da elektroni isto tako nemaju samo korpuskularna već i valna svojstva te da postoji potpuna analogija između zraka svjetlosti i zraka elektrona.

Svjetlost osim valnih ima i korpuskularna svojstva, a elektron osim korpuskularnih ima i valna svojstva. Louise de Broglie dobio je 1929. godine Nobelovu nagradu, a njegova hipoteza o valnoj prirodi elektrona bila je početak kvantne mehanike.

Vrlo bitan doprinos razvoju teorije strukture atoma dao je 1927. godine njemački fizičar Werner Heisenberg. Njegov princip neodređenosti glasi: „Elektronu nije moguće istodobno odrediti i brzinu odnosno impuls ($m \cdot v$) i njegov položaj u prostoru.“ Ako se pojedinačno točno odredi položaj onda je njegova brzina posve neodređena i obrnuto. Za to otkriće W. Heisenberg dobio je Nobelovu nagradu 1932. godine.

Zbog principa neodređenosti elektronu se ne može pripisati točno određena putanja oko atomne jezgre već samo vjerojatnost nalaženja elektrona u određenom prostoru oko atomne jezgre. Što je veća vjerojatnost da se elektron nalazi u određenom području prostora oko atomske jezgre, to je veća gustoća naboja elektrona u tom području, to jest veća je količina negativnog naboja po jedinici volumena. Ove tvrdnje se razlikuju od Bohr – Sommerfeldove tvrdnje da elektron putuje oko jezgre po određenoj putanji.

Elektron je u prostoru smješten između jezgre i beskonačnosti, dakle nalazi se „razmazan“ u prostoru oko atomne jezgre. Taj prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona možemo si predočiti prema austrijskom fizičaru Erwin Schrödingeru kao elektronski oblak različite gustoće. On je 1926. godine prvi riješio problem kako zajedno obuhvatiti korpuskularna i valna svojstva elektrona u atomu. Karakteristična veličina svake valne

pojave je valna funkcija koju označavamo s ψ . Schrödinger je dao osnovnu valnu jednadžbu elektrona:

$$\frac{\partial^2 \cdot \psi}{\partial \cdot x^2} + \frac{\partial^2 \cdot \psi}{\partial \cdot y^2} + \frac{\partial^2 \cdot \psi}{\partial \cdot z^2} + \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot (E_u - E_p) \cdot \psi = 0$$

gdje je m – masa elektrona,
 x, y i z – prostorne koordinate,
 E_u – ukupna energija elektrona i
 E_p – potencijalna energija elektrona.

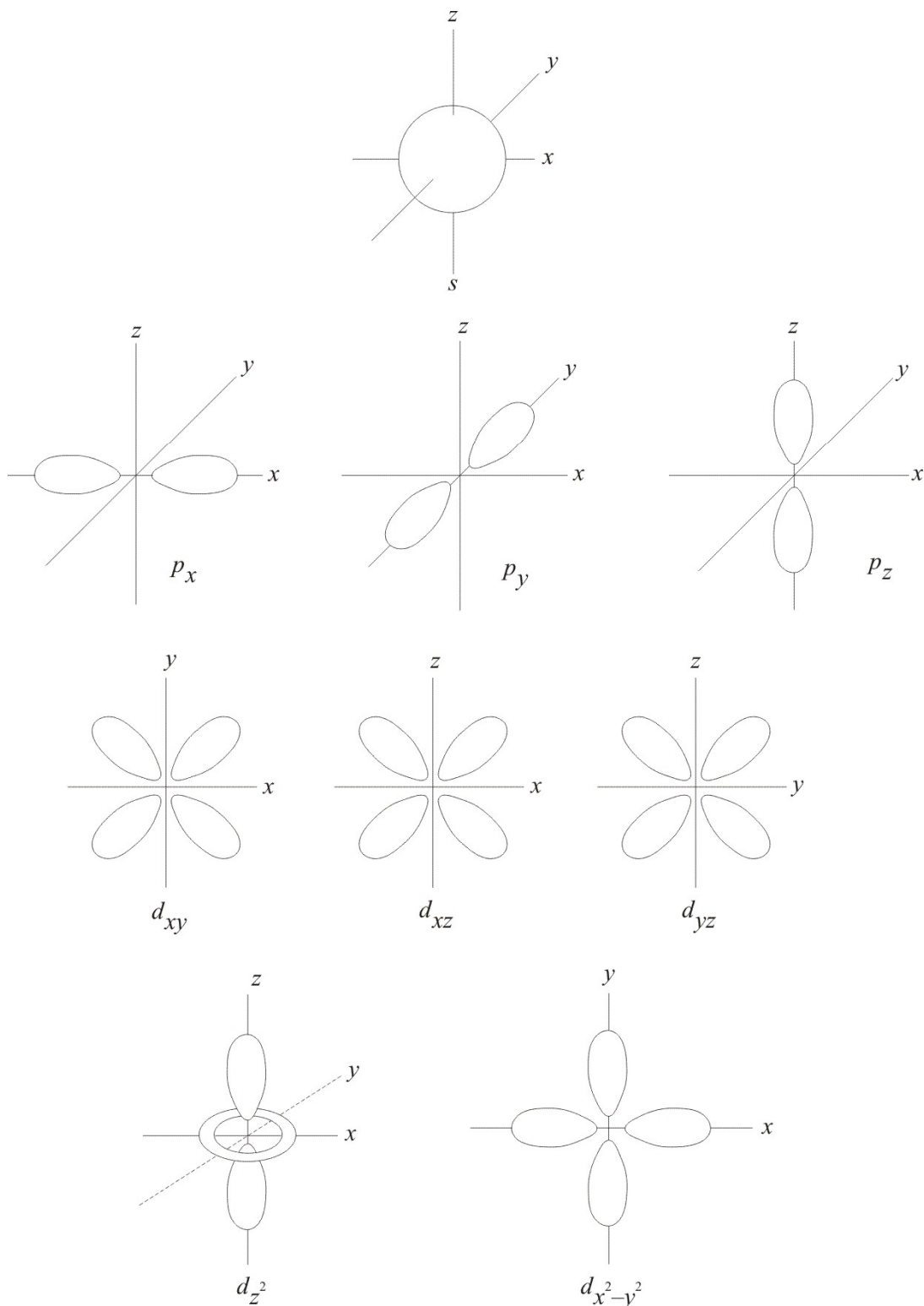
Rješenjima te diferencijalne jednadžbe dobiju se valne funkcije ψ za razna kvantna stanja atoma i njima odgovarajuće energije elektrona. Valne funkcije moraju sadržavati konstante određenih vrijednosti kako bi zadovoljavale Schrödingerovu jednadžbu. Postoje tri takve konstante i njihove vrijednosti nazivaju se kvantnim brojevima.

Kvantni brojevi su međusobno ovisni i svaka njihova određena kombinacija odgovara dopuštenom energijskom stanju elektrona. Kasnije je engleski fizičar P. A. M. Dirac uveo i četvrti kvantni broj.

Valna funkcija koja odgovara kombinaciji kvantnih brojeva naziva se orbitala. Svaka orbitala odgovara određenoj vrijednosti energije. Za orbitale koje imaju istu vrijednost energije kažemo da su degenerirane.

Valna funkcija ψ predstavlja val elektrona, a ψ^2 predstavlja vjerojatnost nalaženja elektrona u području oko jezgre. Ako je ψ^2 velika, gustoća elektronskog oblaka je velika i velika je vjerojatnost da se elektron u bilo kojem trenutku nalazi u tom prostoru. Valna funkcija ψ može biti pozitivna i negativna vrijednost, ali ψ^2 , vjerojatnost gustoće elektrona uvijek je pozitivna vrijednost.

Često se prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona prikazuje samo graničnom površinom prostora vjerojatnosti unutar koje je 90 – 95 % vjerojatnosti nalaženja elektrona, odnosno unutar kojeg elektron provede 90 – 95 % vremena. Na slici 7. slikovito su prikazane granične površine za neke atomne orbitale.



Slika 7: Granične površine prostora vjerojatnosti za s , p i d atomne orbitale.

Samo s orbitala je sferno simetrična i prostorno neusmjerena, a sve ostale orbitale su usmjerene u prostoru. Svi ti slikoviti prikazi matematičkih rješenja Schrodingerove jednačbe ne označavaju stvarnost. Danas kvantna mehanika napušta bilo kakvu predodžbu atoma nekim modelom. No, ova predodžba ipak olakšava razumijevanje kretanja elektrona u atomu.

6. Kemijske veze

Veza između atoma je kemijska veza jer se njome izražavaju kemijska svojstva karakteristična za materiju sastavljenu iz atoma koji se povezuju. Kemijska veza određuje međusobni prostorni razmještaj atoma i tako čini osnovu raznolikoj kristalnoj i amorfnoj građi.

Svojstvo atoma po kojem se može spajati s određenim brojem atoma drugog elementa naziva se valencija prema latinskoj riječi *valentia* što znači moć. Element čiji se atomi spajaju samo s jednim atomom drugog elementa nazivamo monovalentnim, na primjer vodik. Drugi elementi su dvovalentni poput kisika ako se jedan atom tog elementa spaja s dva atoma vodika, trovalentni poput dušika ili tetravalentni poput ugljika, općenito polivalentni.

Element može biti i multivalentan, a to znači da ima različitu valentnost u različitim spojevima. Na primjer, fosfor trovalentan u P_2O_3 , a peterovalentan u P_4O_{10} .

Kada se međusobno spajaju dva ili više atoma oni to čine pomoću valentnih elektrona. Na primjer, natrijev elektron u vanjskoj ljusci je $3s^1$ elektron. To je natrijev valentni elektron koji može biti predan nekom drugom atomu i služi za kemijsko vezivanje. Elektroni se općenito dijele na valentne elektrone koji služe za povezivanje atoma s drugim atomima i unutarnje elektrone koji ne sudjeluju u kemijskoj vezi.

Atomi se međusobno spajaju kako bi stvorili energijski stabilniji sustav. To se može postići prijelazom atoma u pozitivne ili negativne ione koji međusobnim elektrostatičkim privlačenjem čine ionsku vezu, kao i stvaranjem kovalentne veze preklapanjem elektronskih oblaka.

Ne postoji oštra granica između ionske i kovalentne veze. Prevladava li udjel ionske veze govorimo o ionskoj vezi s djelomičnim kovalentnim karakterom i obrnuto. Veza između atoma je elektronska interakcija, a koja će veza nastati ovisi o energiji valentnih elektrona.

6.1. Ionska veza

Elektronske konfiguracije atoma plemenitih plinova su stabilne i oni su zato kemijski vrlo inertni i monoatomni. Atomi elemenata nastoje poprimiti elektronsku konfiguraciju plemenitih plinova i tako postići stabilnost, a to mogu davanjem ili primanjem elektrona. Na taj način atom gubi neutralnost, postaje ion i dobiva električni naboj.

Pozitivne ione nazivamo kationima, a negativne anionima. Broj primljenih ili otpuštenih elektrona za neutralni atom naziva se valentnost. Atom koji daje elektron nazivamo elektron – donorom, a atom koji prima elektron – akceptorom.

Broj danih i primljenih elektrona ovisi o broju elektrona u valentnoj ljusci atoma koji se međusobno povezuju, odnosno ovisi o energijskom stanju elektrona.

Kako su elementi u periodnom sustavu svrstani prema svojim elektronskim konfiguracijama možemo na temelju njihovog položaja u periodnom sustavu pretpostaviti njihovu valentnost pri stupanju u kemijsku vezu.

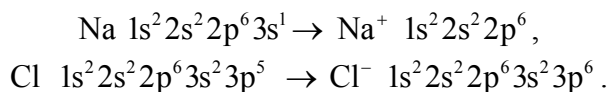
Ionskom vezom se spajaju izrazito elektropozitivni s izrazito elektronegativnim elementima, to jest elementi lijevo s elementima desno u periodnom sustavu. Elektropozitivnost je sposobnost otpuštanja elektrona i ona je veća ako je energija ionizacije manja.

Elektronegativnost je sposobnost primanja elektrona i ona raste s porastom energije ionizacije. U periodnom sustavu elektronegativnost opada u skupini odozgo prema dolje, a raste u periodi s lijeva na desno. Metali imaju manju elektronegativnost, a nemetali veću. Najelektronegativniji element je fluor koji ima elektronegativnost 4, a slijede kisik 3,4 i klor 3,2 te dušik i brom 3,0.

S porastom atomnog broja unutar skupine raste broj elektronskih ljuski, a time i veličina atoma te udaljenost između jezgre i valentnih elektrona u posljednjoj ljusci, a opada privlačna sila između jezgre i tih elektrona. Elektroni unutarnjih ljuski se sve više približavaju jezgri zbog porasta njenog naboja i jako zasjenjuju njezin naboj. Zbog toga su elektroni vanjske ljuske sve slabije vezani i energija ionizacije opada.

Unutar jedne periode s porastom atomnog broja raste naboj jezgre, ali se ne mijenja broj elektronskih ljusaka. Elektroni koji ulaze u tu elektronsku ljusku ne mogu intenzivno zasjeniti naboj jezgre i s porastom atomnog broja raste efektivni naboj jezgre. Elektroni s istim vrijednostima n i l slabo međusobno zasjenjuju naboj jezgre pa se s povećanjem atomnog broja smanjuje polumjer atoma i raste privlačna sila između jezgre i elektrona, a to uzrokuje porast energije ionizacije unutar jedne periode.

Kod ionske veze, primjer je natrij - klorid, atom elektropozitivnijeg elementa, natrija, predaje potpuno svoj valentni elektron u valentnu ljusku atoma elektronegativnijeg elementa, klora. Na taj način natrij je ostvario elektronsku konfiguraciju plemenitog plina neona, a klor je ostvario elektronsku konfiguraciju plemenitog plina argona:



Zbog suprotnih naboja povezani su zajedno ioni natrija i klora elektrostatičkim privlačnim silama tvoreći tako kristal natrij – klorida. Energija ionizacije za prijelaz $\text{Na}^0 \rightarrow \text{Na}^+$ je mala, 5,14 eV, pa lako nastaje natrijev kation.

Kationi i anioni međusobno se vežu u kristal kako bi postigli niže energijsko stanje jer je NaCl(s) stabilniji no ionski parovi $\text{Na}^+ \text{Cl}^-(\text{g})$ za približno $400 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ što ukazuje da je ionska kristalna rešetka natrij – klorida vrlo stabilna.

Kod magnezija je energija ionizacije za $\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^+$ 7,65 eV, a za $\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ 15,04 eV. No, nastaje ion Mg^{2+} iako ima veću energiju ionizacije jer je veća stabilnost kemijskog spoja koji sadrži ion Mg^{2+} .

Ukoliko je za određeni sustav prevelika energija ionizacije tada nastaje kovalentna veza s djelomično ionskim karakterom, primjer je BCl_3 .

Ionsku vezu vrlo lako tvore atomi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. U 13. i 14. skupini ionsku vezu mogu stvarati elementi ispod bora odnosno silicija, a stvaraju je i prijelazni elementi. No, mnogi od iona prijelaznih elemenata ne stvaraju elektronsku konfiguraciju plemenitog plina u posljednjoj ljusci već stvaraju konfiguraciju s popunjenim d orbitalama, to jest konfiguraciju od 18 elektrona: $ns^2 np^6 (n-1)d^{10}$. Primjeri

su $\text{Cu}^+ [\text{Ar}]3d^{10}$, $\text{Zn}^{2+} [\text{Ar}]3d^{10}$ i $\text{Ag}^+ [\text{Kr}]4d^{10}$. Takve elektronske konfiguracije također su stabilne kao i konfiguracije plemenitih plinova.

Sklonost stvaranju aniona kod ionske veze opada unutar grupe s porastom atomnog broja elementa. Naime, elektronski afinitet je to veći što je manji polumjer atoma jer sa smanjenjem polumjera atoma raste privlačna sila jezgre. Prema tome, u 17. grupi fluor koji je manji atom od joda ima veću tendenciju stvaranja iona F^- nego jod iona I^- .

Mogućnost primanja drugog elektrona mnogo je manja od mogućnosti primanja prvog elektrona jer drugi elektron dolazi u negativno nabijen ion. Zato se F^- stvara lako, O^{2-} mnogo teže, N^{3-} još teže, dok ion C^{4-} nije poznat.

Kod NaCl pri nastajanju ionskog para dolazi do izražaja ne samo privlačna sila suprotno nabijenih iona, već i odbojna sila između elektronskih oblaka Na^+ i Cl^- . Odbojna sila raste opadanjem razmaka između spojenih iona, pa zato mora postojati određeni razmak između spojenih iona na kojem su odbojna i privlačna sila u ravnoteži. Taj razmak je udaljenost između jezgara spojenih iona, to jest ravnotežna udaljenost najbližih susjednih iona.

Ionski spojevi su na sobnoj temperaturi kristalizirane tvari u čijoj kristalnoj rešetki se ioni nalaze na točno određenom razmaku i kristaliziraju u gusto složenim strukturama.

Mjera stabilnosti iona u kristalnom stanju je energija kristalne rešetke (U_m). Energija kristalne rešetke je energija koja se oslobađa pri nastajanju 1 mola kristala iz pojedinačnih iona u plinovitom stanju. Ona raste s porastom naboja z i s opadanjem međuionske udaljenosti r , to jest raste s opadanjem polumjera iona.

Eksperimentalno je vrlo teško odrediti energiju kristalne rešetke. Zato se energija kristalne rešetke izračunava Born – Haberovim kružnim procesom koji se temelji na Hessovom zakonu koji glasi: „Prilikom prijelaza nekog sustava iz početnog stanja u određeno konačno stanje oslobođena ili apsorbirana energija ne ovisi o putu reakcije već je ista bez obzira na jedan ili više stupnjeva reakcije“.

Ionsku vezu stvaraju metali s nemetalima. Što su svojstva metala ili nemetala izrazitija to je nastali ionski spoj stabilniji. Soli su tipični ionski spojevi. Poznate soli su alkalijski halogenidi NaCl , KCl , KBr , CsCl ili zemnoalkalijski halogenidi MgCl_2 , CaCl_2 .

Svojstva ionskih spojeva su:

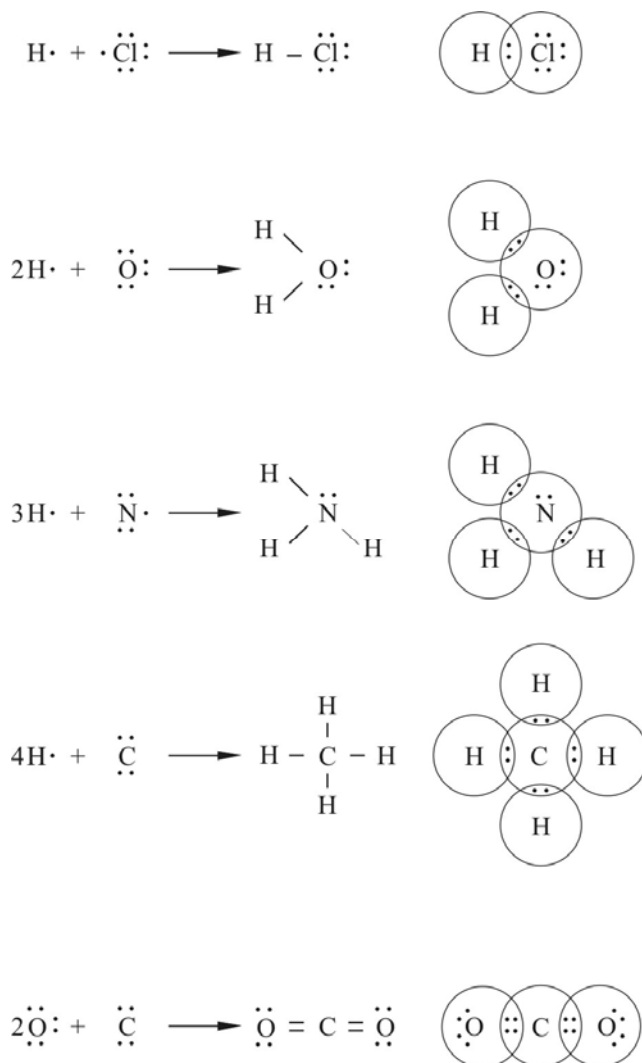
- 1) veza između iona je elektrostatičke prirode;
- 2) ionska veza nije usmjerena u prostoru, a ionski spojevi kristaliziraju u gustim slagalinama;
- 3) ionski kristali imaju veliku tvrdoću i gustoću te visoko talište i vrelište;
- 4) lako su topljivi u vodi, a vodena otopina provodi električnu struju jer se u njoj nalaze slobodni ioni;
- 5) rastaljene soli provode električnu struju jer se dovođenjem energije ioni oslobode međusobne povezanosti;
- 6) ionski spojevi su najčešće bezbojni.

6.2. Kovalentna veza

Prema klasičnoj Lewisovoj teoriji kod kovalentne veze, za razliku od ionske, atom ne predaje elektrone drugom atomu, već svaki od atoma daje po jedan elektron stvarajući tako zajednički elektronski par. Dva atoma mogu tvoriti i više zajedničkih elektronskih parova. Ti zajednički elektronski parovi pripadaju i jednoj i drugoj jezgri povezujući tako oba atoma kovalentnom vezom. Ta veza naziva se i atomnom vezom i homopolarnom vezom.

Pri brojenju nastale zajedničke elektronske parove najprije jednom, a zatim i drugom atomu, oba atoma u molekuli imaju stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog plina. U molekuli vodika, H–H, to je elektronska konfiguracija helija, u molekuli klora, Cl–Cl, elektronska konfiguracija argona, a u molekuli dušika $N \equiv N$, elektronska konfiguracija neona. Nova elektronska konfiguracija stabilnija je od elektronske konfiguracije svakog pojedinog atoma.

Kovalentnom vezom međusobno se spajaju nemetali, elementi na desno u periodnom sustavu. Na slici 8 prikazano je Lewisovim strukturama stvaranje kovalentne veze u nekim molekulama.



Slika 8: Kovalentna veza u molekulama HCl, H₂O, NH₃, CH₄ i CO₂.

Svaki zajednički elektronski par čini jednu valenciju koju označavamo crticom. Slobodan elektronski par označava se s dvije točke. Izostavimo li slobodne elektronske parove ovako napisane formule spojeva nazivaju se strukturne ili konstitucijske formule i vrijede samo za kovalentne spojeve. Formula kalij – fluorida ne može se pisati strukturom $K - F$ već samo K^+F^- jer je to ionski spoj.

Postoje dvije teorije nastajanja kovalentne veze između dvaju atoma preklapanjem valnih funkcija dvaju elektrona sa suprotnim spinovima, to su teorija valentne veze i teorija molekularnih orbitala. Teorije su nastale primjenom kvantne mehanike na teoriju kemijske veze. Teorija valentne veze fokusira se samo na valentne elektrone, dok se teorija molekularnih orbitala fokusira na sve elektrone. Teorija molekularnih orbitala bolje pojašnjava kovalentnu vezu.

Najjednostavniji primjer nastajanja kovalentne veze je u molekuli vodika. Kada se dovoljno približe dva atoma vodika dolazi do spajanja njihovih $1s$ orbitala i nastaje stabilna molekula vodika u kojoj su jezgre spojenih atoma na ravnotežnoj udaljenosti od 74 pm.

Teoriju valentne veze predložili su W. Heitler i F. London, a razvio ju je L. Pauling. U teoriji se razmatra međusobno djelovanje valentnih elektrona dvaju atoma i pretpostavlja da prilikom nastajanja kovalentne veze ostaju nepromijenjene atomne orbitale spojenih atoma koje se ne preklapaju. Atomi zadržavaju svoj identitet. Svoj identitet jedino gubi po jedan elektron iz svakog atoma koji se nalazi u orbitalama što su se preklapile.

Na određenom razmaku između jezgara vodikovih atoma X i Y na kojem je energija sustava najniža dolazi do povezivanja promatranih atoma u molekulu vodika. Struktura molekule vodika je jedinstvena i opisuje je samo jedna molekularna valna funkcija ψ (psi). Ta struktura je rezonantni hibrid kovalentne i ionske strukture. Energija rezonantne strukture je niža od energije bilo koje pojedinačne strukture rezonantnog hibrida.

Teorija molekularskih orbitala uzima u obzir sve elektrone oko jezgara spojenih atoma čime atomi gube svoj identitet. Kada se atomne jezgre nalaze na ravnotežnom razmaku preklapanjem atomnih orbitala ψ_A i ψ_B dvaju atoma nastaju molekularne orbitale ψ_{MO} koje su dopuštena energijska stanja elektrona u molekuli. Broj elektrona molekule jednak je zbroju elektrona spojenih atoma i ti elektroni onda čine elektronsku konfiguraciju molekula.

Poput elektrona u atomu i elektroni u molekuli najprije popunjavaju energijski najnižu orbitalu. Broj elektrona u nekoj molekularnoj orbitali ograničen je Paulijevim principom zabrane na dva elektrona sa suprotnim spinovima, a molekularne orbitale popunjavaju se po Hundovom pravilu maksimalne nesparenosti.

Prema principu održanja orbitala preklapanjem dviju atomnih orbitala, njihovom linearnom kombinacijom, zbrajanjem i oduzimanjem, uvijek nastaju dvije molekularne orbitale. Jedna je vezna molekularna orbitala ψ_{MO} , a druga protuvezna molekularna orbitala

ψ_{MO}^* .

Pri spajanju istovrsnih atoma A i B imamo sljedeću linearnu kombinaciju:

$$\psi_{MO} = \psi_A + \psi_B; \quad \psi_{MO}^* = \psi_A - \psi_B.$$

Kako bi dobili vjerojatnost gustoće nalaženja elektrona kvadriramo ove jednačbe:

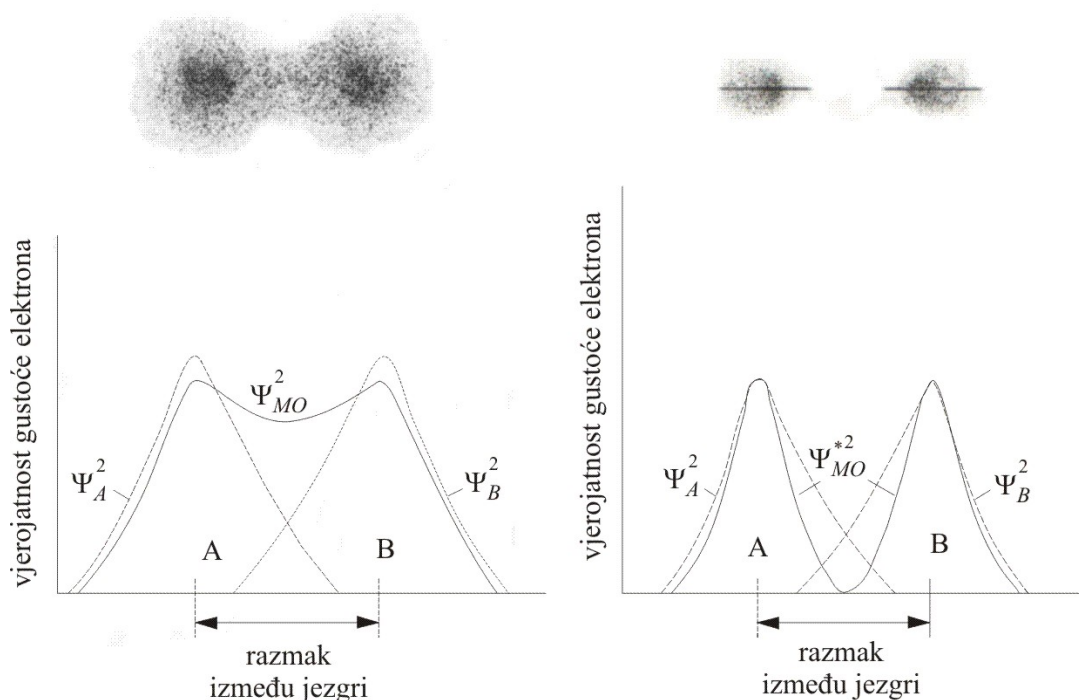
$$\Psi_{MO}^2 = \Psi_A^2 + 2 \cdot \Psi_A \cdot \Psi_B + \Psi_B^2;$$

$$\Psi_{MO}^{*2} = \Psi_A^2 - 2 \cdot \Psi_A \cdot \Psi_B + \Psi_B^2.$$

Zbroj $\Psi_A^2 + \Psi_B^2$ predstavlja zbroj gustoća elektrona između nespojenih istovrsnih atoma A i B, dok veličina $2 \cdot \Psi_A \cdot \Psi_B$ određuje gustoću elektrona između jezgara spojenih atoma A i B te pokazuje stupanj preklapanja atomnih orbitala Ψ_A i Ψ_B .

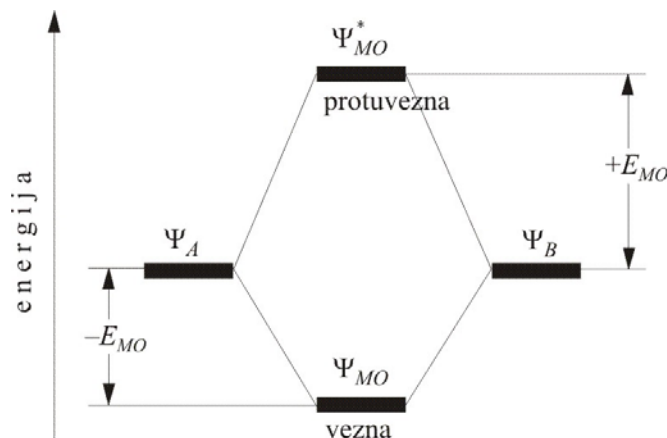
Kada je $2 \cdot \Psi_A \cdot \Psi_B$ pozitivna veličina, veća je gustoća elektrona između spojenih istovrsnih atoma A i B no gustoća elektrona između odvojenih atoma. Energija molekularne orbitale Ψ_{MO} manja je od zbroja energija pojedinih atomnih orbitala. No, ako je $2 \cdot \Psi_A \cdot \Psi_B$ negativna veličina gustoća elektrona između jezgara spojenih atoma A i B je manja no u slučaju odvojenih atoma.

Kod vezne molekularne orbitale povećava se gustoća elektronskog oblaka između jezgara, a kod protuvezne se smanjuje. Što se više mogu preklopiti atomne orbitale to je veća gustoća elektrona između jezgara spojenih atoma i niža energija molekularne orbitale, a time i stabilnija nastala veza. Na slici 9 prikazan je dijagram nastajanja vezne i protuvezne molekularne orbitale.



Slika 9: Dijagram nastajanja vezne i protuvezne molekularne orbitale.

Iz slike 9 je vidljivo da je gustoća elektrona za protuveznu molekularnu orbitalu mnogo manja no gustoća elektrona za veznu molekularnu orbitalu. Energija vezne molekularne orbitale niža je od energije atomskih orbitala za $-E_{MO}$, dok je energija protuvezne molekularne orbitale viša od energije atomnih orbitala za $+E_{MO}$. Prikaz je na slici 10 dijagramom energijskih nivoa.



Slika 10: Dijagram energijskih nivoa.

Atomna orbitala može imati pozitivan ili negativan algebarski predznak. Preklapanjem atomnih orbitala istog algebarskog predznaka nastaje vezna molekularna orbitala, a preklapanjem atomnih orbitala suprotnog algebarskog predznaka protuvezna molekularna orbitala.

Molekularne orbitale mogu nastati samo preklapanjem atomnih orbitala iste simetrije. Preklapanjem s orbitale sa s , p ili d orbitalom nastaje vezna molekularna orbitala simetrična obzirom na međunuklearnu os. Takva osno simetrična vezna molekularna orbitala označava se grčkim slovom σ , a nastala veza naziva se σ vezom. Ovakva veza nastaje i preklapanjem p i p orbitale ako se preklapaju uzduž osi veze. σ molekularna orbitala rotacijom oko osi simetrije za 180° ne mijenja svoj predznak. Ako se preklapanje p i p , p i d ili d i d orbitale provodi paralelno s osi veze, to jest bočno, nastaje π vezna molekularna orbitala, a nastala veza naziva se π veza. Za razliku od σ molekularne orbitale, π molekularna orbitala rotacijom oko međunuklearne osi za 180° mijenja svoj predznak. π veza je uvijek sekundarna i nastaje tek kada je već nastala primarna σ veza. Postoji li između atoma dvostruka ili trostruka veza onda je uvijek prva veza σ , a daljnje su π veze.

Tek kad je σ veza omogućila zbližavanje atoma mogu se preklapati i druge orbitale u dodatnu π vezu koja je okomita na primarnu σ vezu. π molekularna orbitala sastoji se od elektronskog oblaka iznad osi kojom su spojene atomne jezgre što predstavlja pozitivni dio orbitale i elektronskog oblaka ispod osi kojom su spojene atomne jezgre što predstavlja negativni dio orbitale. π veza ima oblik banane.

Vezna molekularna orbitala koja nastaje preklapanjem dviju d orbitala koje su u dvije ravnine okomite na međunuklearnu os označava se grčkim slovom δ , a nastala veza naziva se δ vezom. Ta vrsta veze mnogo je slabija od σ ili π veze.

Ukupna energija molekule približno je jednaka zbroju energija svakog elektrona u određenoj molekularnoj orbitali. Stabilnost molekule raste s porastom broja veznih elektrona, a do veze može doći samo ako u molekuli postoji više veznih no protuveznih elektrona. Najjače preklapanje je između onih atomnih orbitala spojenih atoma u kojima se nalazi po jedan nesporeni elektron.

Kako vezu između atoma čini elektronski par, broj veza između atoma, takozvani red veze, dobijemo dijeljenjem s 2 broja elektrona koji čine vezu:

$$R.V. = \frac{e_v^- - e_p^-}{2}$$

Ukoliko je broj veznih i protuveznih elektrona jednak nazivamo te elektrone neveznim (σ_N, π_N) jer ne pridonose energiji veze. Nevezni elektroni se nalaze u popunjenim energijskim nivoima unutarnjih elektronskih ljusaka.

Energiji veze molekule pridonose samo one molekularne orbitale koje nastaju iz atomnih orbitala valentnih elektrona. Elektronska konfiguracija molekule vodika je $(\sigma 1s)^2$, ukupni broj veznih elektrona je 2, a protuveznih 0. Prema tome postoji višak od 2 vezna elektrona, pa je red veze 1. To znači da je broj veza između atoma vodika 1, a veza je jednostruka H – H.

Kada bi postojala molekula helija imala bi elektronsku konfiguraciju $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$. Molekula He_2 uopće ne postoji jer nema viška veznih nad protuveznim elektronima. Iz istog razloga ne postoje ni molekule Be_2 i Ne_2 .

Stabilnost molekule raste s porastom viška veznih elektrona. Tako je kod molekule N_2 elektronska konfiguracija:

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2$$

$$\text{ili kraće KK} (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2$$

gdje KK označava elektronsku strukturu popunjene K ljuske: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$.

$$\text{Red veze u molekuli dušika je } \frac{10 \text{ veznih} - 4 \text{ protuvezna}}{2} = \frac{6}{2} = 3.$$

Šest veznih elektrona koji predstavljaju višak nalaze se u 3 vezne molekularne orbitale $(\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2$ koje čine trostruku vezu između atoma dušika, 1σ i 2π , $\text{N} \equiv \text{N}$.

Zbog viška veznih elektrona molekula dušika vrlo je stabilna. Kako su svi elektroni sparni molekula je dijamagnetična.

Kod molekule O_2 elektronska konfiguracija je:

$$\text{KK} (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^1 (\pi^* 2p_y)^1$$

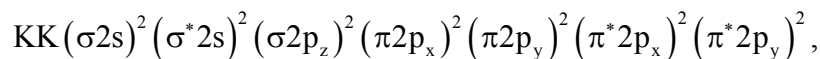
jer je veća razlika u energiji $2s$ i $2p$ orbitala u odnosu na molekulu N_2 pa se popunjava prvo molekularna orbitala $(\sigma 2p_z)^2$, a poslije nje $(\pi 2p_x)^2$ i $(\pi 2p_y)^2$ molekularne orbitale.

Protuvezni elektroni ulaze u molekularne orbitale prema Hundovom pravilu.

$$\text{Red veze je } \frac{10 \text{ veznih} - 6 \text{ protuvezna}}{2} = \frac{4}{2} = 2.$$

Četiri vezna elektrona koja su višak tvore dvostruku vezu, $O = O$. Kako u elektronskoj konfiguraciji molekule kisika imamo nesparene protuvezne elektrone molekula ima magnetski moment pa je zato paramagnetična.

Molekula F_2 , $F - F$, dijamagnetična je, kao i peroksid ion, O_2^{2-} , ima elektronsku konfiguraciju:



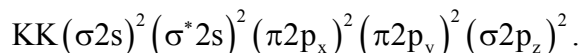
$$\text{a red veze je } \frac{10 \text{ veznih} - 8 \text{ protuvezna}}{2} = \frac{2}{2} = 1.$$

Nadalje, elektronska konfiguracija molekule natrija Na_2 je: $KKLL(\sigma 3s)^2$.

Ista načela povezivanja atoma u molekule mogu se primijeniti i za raznoatomne (heteronuklearne) diatomne molekule. Najjednostavniji slučaj je molekulni ion HeH^+ . Energijski nivoi atoma vodika razlikuju se od energijskih nivoa atoma helija. Kako je naboj jezgre helijeovog atoma dvostruko veći od naboja protona H^+ to je $1s$ orbitala helijeovog atoma energijski niža od energije $1s$ orbitale H^+ . Nastajanje ovog stabilnog iona prikazujemo:

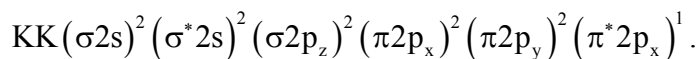


Daljnji primjer je molekula CO :



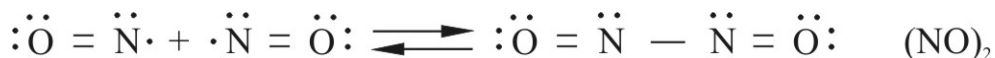
Tu su popunjene 3 vezne orbitale koje čine trostruku vezu u CO . Red veze je 3 i riječ je o stabilnoj molekuli: $C \equiv O$. Molekula CO je dijamagnetična i ima 14 elektrona poput molekule N_2 . Njihove su elektronske konfiguracije jednake, izoelektrične su. Veza između atoma u tim molekulama je jednaka, trostruka. Zato su to i molekule slične stabilnosti.

Kod molekule NO popunjavanje molekulnih orbitala je redosljedom kao u molekuli O_2 , pa je elektronska konfiguracija:



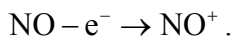
$$\text{Red veze je } \frac{10 - 5}{2} = 2,5.$$

Molekule s jednim nesparenim elektronom nazivaju se slobodni radikali i međusobno se spajaju sparivanjem slobodnih elektrona. Taj proces prikazan je na slici 11 i naziva se dimerizacija.



Slika 11: Dimerizacija NO.

Molekula NO dimerizira samo pri vrlo niskoj temperaturi. Na sobnoj temperaturi ponovo se raspada na NO. Slobodni radikali mogu se stabilizirati prijelazom u molekularne ione odbacivanjem elektrona iz protuvezne molekularne orbitale. Primjer je:



NO^+ je jednake strukture kao i CO ili N_2 , a time i stabilan. Red veze je 3. Energija ionizacije je približno 9,5 eV što je relativno niska vrijednost.

Stabilnost čestice se povećava uklanjanjem elektrona iz protuvezne molekularne orbitale ili dovođenjem elektrona u veznu molekularnu orbitalu. Protuvezni elektroni više destabiliziraju vezu no što je vezni elektroni stabiliziraju.

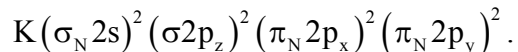
6.3. Geometrijska struktura molekula

Kovalentna veza je to jača što je veće preklapanje atomnih orbitala. Što je manja razlika u energiji atomnih orbitala to se one bolje preklapaju. Kada je razlika u energiji atomnih orbitala prevelika i kada atomne orbitale ne odgovaraju po simetriji ne dolazi do preklapanja i takve orbitale ostaju kao nevezne orbitale. Slijedi nekoliko primjera nastajanja molekula.

HF; elektronska konfiguracija fluorovog atoma je: $1s^2 2s^2 2p^5$, dok je vodikovog atoma $1s^1$. U vezi između H i F moguće je preklapanje fluorove $2s$ i $2p$ orbitale s vodikovom $1s$ orbitalom. Vodikova $1s$ orbitala može se preklopiti bilo s $2s$ ili $2p_z$ orbitalom zbog osi simetrije, ali nikako s $2p_y$ ili $2p_x$ jer vezne molekularne orbitale mogu nastati samo preklapanjem atomnih orbitala iste simetrije. Do jačeg preklapanja dolazi samo između $1s$ i $2p_z$ jer je energija $2s$ orbitale fluorovog atoma suviše niska zbog visokog naboja jezgre.

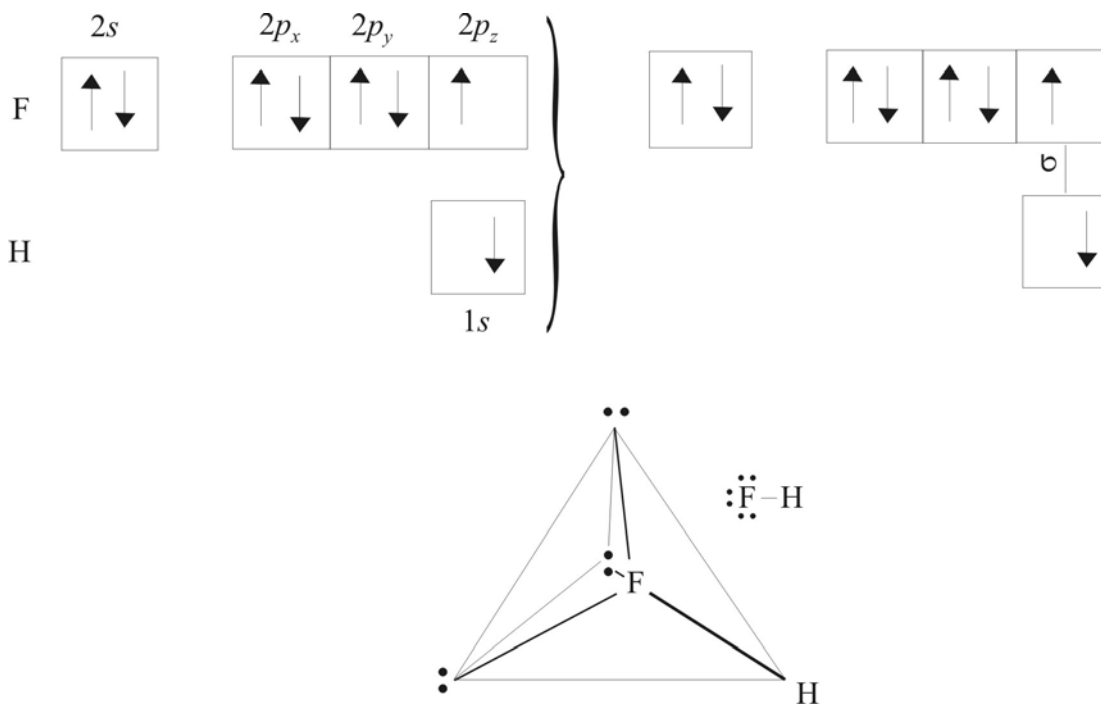
Preklapanjem $1s$ orbitale i $2p_z$ orbitale nastaje molekularna orbitala koja prima dva elektrona sa suprotnim spinovima i čini σ vezu između F i H. Ostalih 8 elektrona molekule smješteno je u preostale 4 orbitale fluorova atoma ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$). Na slici 12 prikazana je izgradnja molekule HF.

Elektronska konfiguracija molekule HF je:



Preklapanjem $1s^1$ orbitale atoma vodika i $2p_z^1$ orbitale atoma fluora nastaje molekularna orbitala $(\sigma 2p_z)^2$, dok ostale atomne orbitale valentnih elektrona $2s$, $2p_y$ i $2p_x$ fluora ostaju nepromijenjene i tvore 3 nevezne molekularne orbitale.

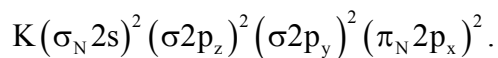
Samo dva elektrona u veznoj molekularnoj orbitali $(\sigma 2p_z)^2$ povezuju atom H s F u molekulu HF. Kako je F elektronegativniji element, elektroni se dulje zadržavaju uz jezgru fluora pa je gustoća elektronskog oblaka uz atom fluora veća. U toj je molekuli zato kovalentna veza djelomično ionskog karaktera, a molekula HF je dipolna: $\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$. Oblik molekule je tetraedar.



Slika 12: Prikaz spajanja atoma vodika i fluora.

H_2O ; kisik ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^4$ i po jedan nesparni elektron u dvije međusobno okomite p orbitale. Preklapanjem tih orbitala s $1s^1$ orbitalom dvaju atoma vodika nastaju dvije σ veze za koje bi se moglo pretpostaviti da su međusobno okomite. Međutim, rendgenskom strukturnom analizom otkriveno je da kut što ga zatvaraju σ veze u vodi iznosi 105° . To se tumači međusobnim odbijanjem elektronskih oblaka σ veza.

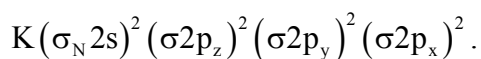
Od četiri molekularne orbitale u koje su smješteni valentni elektroni vode dvije su vezne i tvore 2 σ veze, a dvije su nevezne. Elektronska konfiguracija molekule H_2O je:



Oblik molekule je tetraedar. Molekula vode je dipolnog karaktera.

NH_3 ; molekula amonijaka nastaje spajanjem jednog atoma dušika i tri atoma vodika. Međusobnim preklapanjem okomitih $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ dušikovih atomnih orbitala koje sadrže po jedan nesparni elektron s po jednom $1s$ orbitalom vodikovih atoma nastaju 3 vezne molekularne orbitale i 3 σ veze koje zatvaraju međusobno kut od 107° što se tumači međusobnim odbijanjem triju elektronskih oblaka σ veza.

Elektronska konfiguracija molekule NH_3 je:



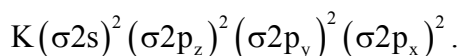
Oblik molekule je tetraedar. Elektroni su više u blizini jezgre dušika pa amonijak ima određeni ionski karakter i dipolna je molekula.

CH_4 ; ugljik u normalnom stanju ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, to jest ima 2 nesparena elektrona u $2p_x$ i $2p_y$ atomnoj orbitali. Dovodjenjem energije može se elektron pomaknuti iz $2s$ orbitale u praznu $2p_z$ orbitalu.

U pobuđenom stanju ugljik ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Tako su sva četiri elektrona nesparena i smještena u četiri degenerirane atomne orbitale. Kvantnomehanička teorija valencije tumači nastajanje valentnih degeneriranih atomnih orbitala iz energijski bliskih orbitala njihovim miješanjem ili hibridizacijom. Ovdje je riječ o sp^3 hibridizaciji.

Hibridizacijom s i p orbitale nastaju dvije hibridne sp orbitale s $\frac{1}{2}$ karaktera s orbitale i $\frac{1}{2}$ karaktera p orbitale, dok hibridizacijom s orbitale s dvije p orbitale nastaju tri sp^2 orbitale s $\frac{1}{3}$ karaktera s orbitale i $\frac{2}{3}$ karaktera p orbitale, a hibridizacijom s orbitale s tri p orbitale nastaju četiri sp^3 orbitale s $\frac{1}{4}$ karaktera s orbitale i $\frac{3}{4}$ karaktera p orbitale.

Elektronska konfiguracija CH_4 je:



Kut između 4 σ veze je 109° . Tetraedar nema slobodnih elektrona, pa nema ni dipolnosti.

Dvije sp hibridne orbitale linearno su simetrične. Tri sp^2 hibridne orbitale nalaze se u istoj ravnini, međusobno pod kutom 120° i imaju trokutastu simetriju. Usmjerenje sp^3 hibrida je prema uglovima tetraedra, zatvaraju kut od 109° , a simetrija je tetraedrijska.

Kod kovalentnih spojeva Si, Ge i Sn također postoji sp^3 hibridizacija s tetraedarskom simetrijom.

Ostale važnije hibridne orbitale su:

dsp^2 orbitale leže u ravnini, usmjerene su prema vrhovima kvadrata i međusobno zatvaraju kut 90° ;

sp^3d orbitale usmjerene su prema uglovima trigonske bipiramide,

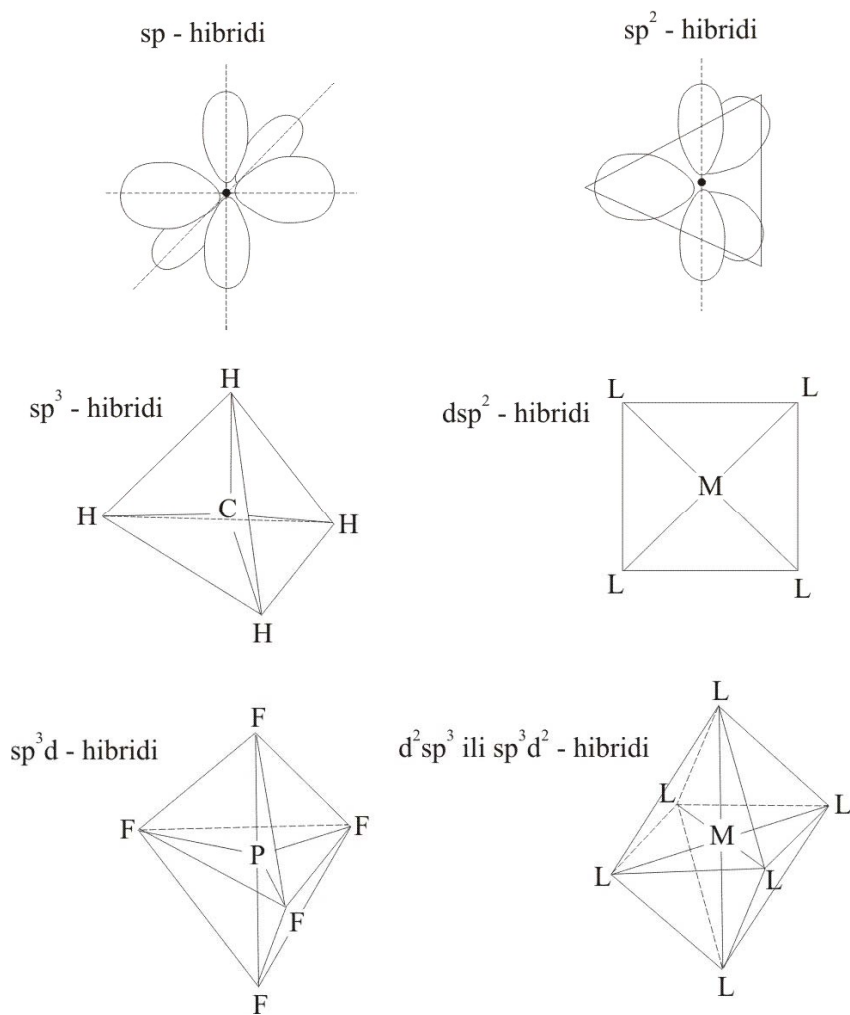
d^2sp^3 ili sp^3d^2 orbitale usmjerene su prema uglovima oktaedra.

Hibridizacija je samo matematički proces jer hibridizirane atomne orbitale nisu pronađene u izoliranim atomima, no hibridizacijom se mogu objasniti svojstva kemijske veze. Do hibridizacije atomnih orbitala vjerojatno dolazi u procesu nastajanja kemijske veze.

U procesu hibridizacije mogu sudjelovati i atomne orbitale koje su popunjene elektronskim parom. Hibridne orbitale sa slobodnim elektronskim parom imaju manje energije, bliže su jezgri središnjeg atoma, jer na slobodni elektronski par djeluje samo jedna jezgra, a na vezni elektronski par djeluju dvije jezgre pa je time naboj elektronskog oblaka veznog elektronskog para djelomično neutraliziran.

Zbog toga hibridne orbitale sa slobodnim elektronskim parom imaju veću gustoću naboja elektronskog oblaka i jače odbojno djeluju nego hibridne orbitale s veznim

elektronskim parom. Što je veći broj hibridnih orbitala sa slobodnim elektronskim parom u molekuli, to one jače odbijaju orbitale s veznim elektronima i kut što ga zatvaraju σ veze sve je manji od 109° , a sve bliži 90° . Prikaz usmjerenosti u prostoru nekih hibridnih orbitala je na slici 13.



Slika 13: Usmjerenost hibridnih orbitala u prostoru.

Formalni nabojni broj atoma je broj koji dobijemo kada zbrojimo za svaki atom po jedan elektron iz svakog elektronskog para u vezi i njegove preostale elektronske parove, a potom taj broj oduzmemo od broja elektrona neutralnog atoma. U HNO_3 dušikovom atomu pripadaju četiri elektrona iz četiri elektronska para, a preostalih elektronskih parova nema. Neutralni dušikov atom ima pet elektrona pa je formalni naboj atoma dušika u HNO_3 +1.

Za pisanje strukturnih formula postoji jednostavan Leverov postupak izračunavanja broja σ i π veza te slobodnih elektronskih parova.

6.4. Višestruka veza

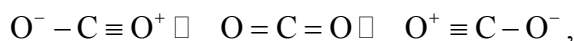
Višestruka veza česta je u molekulama organskih kemijskih spojeva. Prilikom povezivanja atoma višestrukom vezom samo prva veza je σ veza, a ostale su π veze.

Dvostruka veza u molekuli etena, C_2H_4 , tumači se sp^2 hibridizacijom. Po dva od tri sp^2 hibrida svakog ugljikovog atoma preklapanjem s $1s$ orbitalama četiri vodikova atoma tvore četiri σ veze. Preostala dva sp^2 hibrida preklapanjem tvore primarnu σ vezu koja zbližava ugljikove atome tako da se preklope i preostale dvije p_y orbitale i nastane dodatna π veza. Primarna σ veza je jača te time i niže energije od sekundarne π veze koja lako puca i omogućava adiciju stranih atoma.

Trostruka veza u molekuli etina, C_2H_2 , sastoji se od jedne σ veze i dviju π veza. Po jedna od dviju sp hibridnih orbitala svakog ugljikovog atoma tvori preklapanjem s $1s$ orbitalama dva vodikova atoma dvije σ veze. Preostala dva sp hibrida tvore međusobnim preklapanjem primarnu σ vezu, atomi ugljika se približe i omogućeno je preklapanje preostalih p orbitala čime nastaju još dvije međusobno okomite sekundarne π veze.

Isti oblik ima molekula cijanovodika: $H-C \equiv N$: . To je linearna molekula gdje jedan sp hibrid daje preklapanjem s $1s$ orbitalom vodikovog atoma σ vezu, a drugi sp hibrid ugljikovog atoma preklapa se s p_z orbitalom dušikovog atoma i daje drugu σ vezu. Preklapanjem p_x i p_y orbitala ugljikovog i dušikovog atoma nastaju dvije π veze koje su međusobno okomite. Trostruku vezu imaju primjerice i molekula ugljik(II) - oksida te molekulni ion nitrozil ion; $:C^+ \equiv O^-:$ i $[:N \equiv O^+:]^+$.

Rendgenska strukturalna analiza molekule CO_2 pokazala je kako je veza između atoma ugljika i kisika u molekuli CO_2 po svom karakteru između dvostruke i trostruke veze. Udaljenost veze manja je od udaljenosti u dvostrukoj, a veća od one u trostrukoj vezi. Zato se molekula CO_2 treba pisati kao:



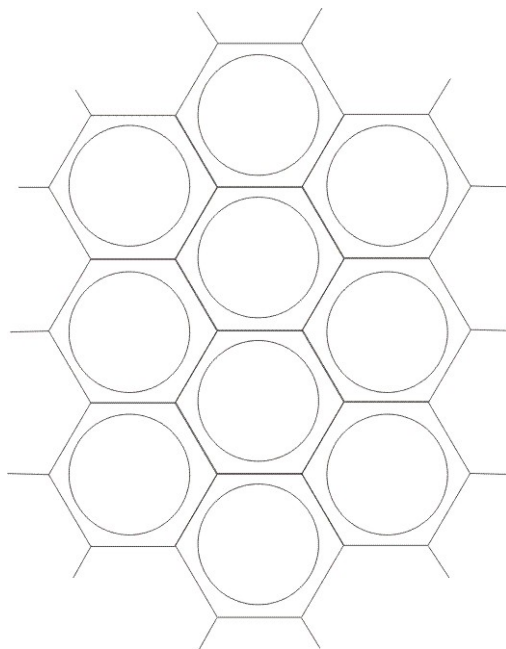
no niti jedna od navedenih formula ne pokazuje stvarnu strukturu CO_2 jer je stvarna struktura hibridna struktura, ona je rezonantni ili mezomerijski hibrid navedenih struktura.

Rezonancija uvjetuje delokaliziranje elektrona π veze. Time se delokalizira i elektronski naboj koji je raspodijeljen između većeg broja atoma, što znači i većeg volumena, a to smanjuje međusobno odbijanje elektrona. Rezonancija dovodi do veće stabilnosti molekule. Što je veća mogućnost rezonancije to je molekula stabilnija.

Važan primjer za rezonantnu strukturu je molekula benzena, C_6H_6 . Ona je plosnata i šest ugljikovih atoma smješteno je na uglovima pravilnog šesterokuta. Svaki ugljikov atom povezan je s jednim atomom vodika i dva atoma ugljika te ima angažirana tri valentna elektrona u tri σ veze koje su pod kutom od 120° u jednoj ravnini. Tu je riječ o sp^2 hibridnim orbitalama ugljikovog atoma.

Preostali četvrti elektroni u nehibridiziranoj $2p$ orbitali od šest ugljikovih atoma stvaraju tri sekundarne π veze. Benzen lako reagira samo ako se ne narušava stabilna ciklička struktura kao kod supstitucije vodikovih atoma s atomima klora ili broma.

Analognu cikličku strukturu sa šest međusobno povezanih ugljikovih atoma ima i grafit. Veću stabilnost grafitu u odnosu na dijamant daju delokalizirane π veze koje se protežu kroz cijelu makromolekulu. Struktura makromolekulnog sloja grafita prikazana je na slici 14.



Slika 14: Struktura makromolekulnog sloja grafita.

Pojedini slojevi ovakve slojevite strukture nalaze se na većoj udaljenosti, 340 pm, nego što je razmak između ugljikovih atoma unutar sloja, 142 pm. Zato slojevi grafita lako klize jedan po drugom, a grafit služi kao mazivo.

Opće karakteristike kovalentnih spojeva su:

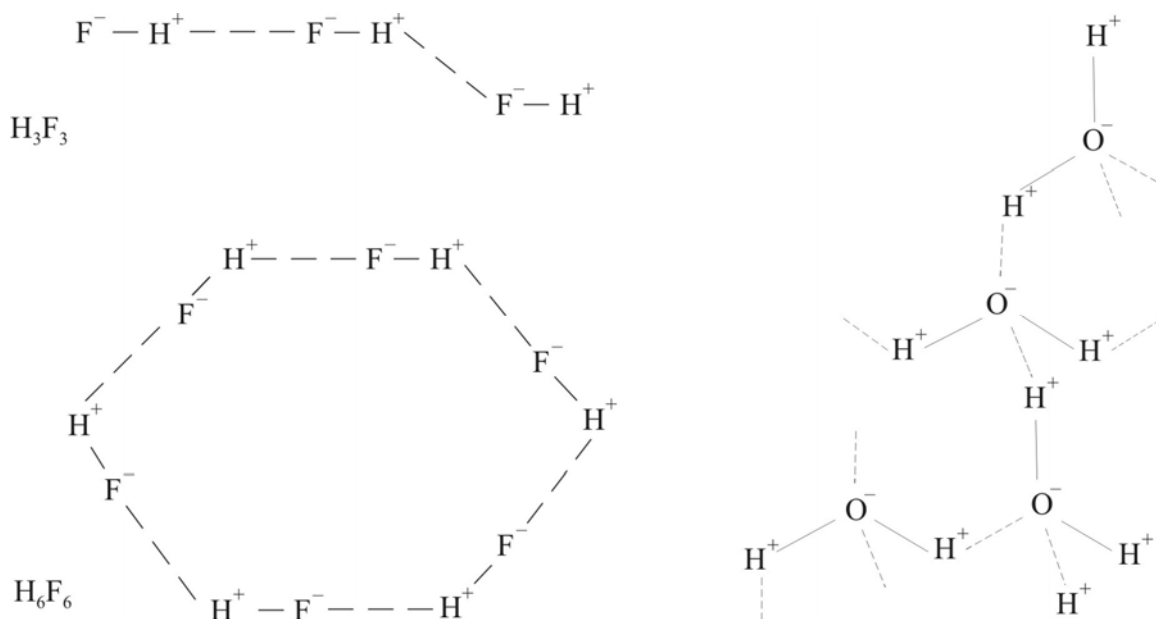
- 1) molekule kovalentnih spojeva imaju određeni oblik zbog usmjerenosti i krutosti kovalentne veze. Atomi ne mogu izaći iz molekule, ući u molekulu, niti promijeniti svoj položaj, a da se pri tom ne razori molekula;
- 2) atomi u molekulama povezani su čvrstim kovalentnim vezama, ali privlačne sile između molekula kovalentnih spojeva vrlo su slabe;
- 3) kovalentni spojevi najčešće su slabo topljivi u vodi;
- 4) u tekućem ili čvrstom stanju slabo ili nikako ne provode električnu struju.

6.5. Vodikova veza

Vodikova veza je veza koja nastaje između molekula u kojima je vodikov atom vezan za atom velike elektronegativnosti. Ona je slabija od ionske i kovalentne veze, a jača od van der Waalsove veze. Jačina vodikove veze približno je 10 % jačine σ veze i 2 puta je dulja od σ veze. Vodikovu vezu, za razliku od kovalentne veze, prikazujemo isprekidanom crtom ili točkicama.

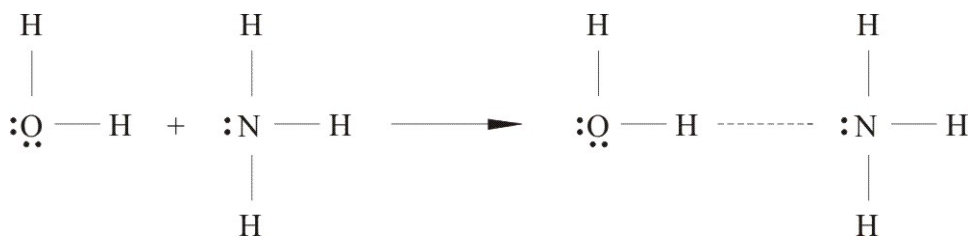
Zbog vodikove veze molekule HF polimeriziraju, to jest povezuju se u veće molekule tipa H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6 . Isto tako zbog vodikove veze asociiraju se molekule H_2O , NH_3 , HCN i ti spojevi imaju vrlo visoko talište i vrelište.

Na slici 15 prikazano je nastajanje vodikove veze između istovrsnih molekula, a na slici 16 između raznovrsnih molekula.



Slika 15: Vodikova veza u molekulama flourovodika i vode.

Ispitivanja su pokazala da se vodikova veza nalazi svuda gdje je vodikov atom vezan za atom veće elektronegativnosti i takva molekula reagira s molekulom različite tvari koja posjeduje slobodni elektronski par. Velika topljivost amonijaka u vodi može se tumačiti vodikovom vezom između njihovih molekula.



Slika 16: Vodikova veza između molekule vode i amonijaka.

6.6. Djelomični ionski karakter kovalentne veze

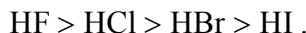
Kada kod stvaranja veze oba atoma imaju jednak afinitet za elektrone elektronski oblak je simetričan. Vežu li se kovalentnom vezom dva raznovrsna atoma koji imaju različit afinitet za elektrone tada jezgra atoma s većim afinitetom za elektrone jače privlači elektronski oblak kovalentne veze. Tako dolazi do asimetrične raspodjele negativnog naboja u molekuli, to jest jedan dio molekule postaje relativno negativno nabijen, a drugi relativno pozitivno nabijen. Nastaje negativan δ^- i pozitivan δ^+ električni pol i molekula ima dipolni karakter, odnosno kovalentna veza ima parcijalni ionski karakter.

Dipolni karakter imaju molekule HF, HCl, H_2O i NH_3 jer atomi F, Cl, O i N imaju veći afinitet prema elektronima nego atomi vodika. Pozitivan dio u dipolnoj molekuli uvijek je atom s manjim afinitetom prema elektronima, to jest atom elementa

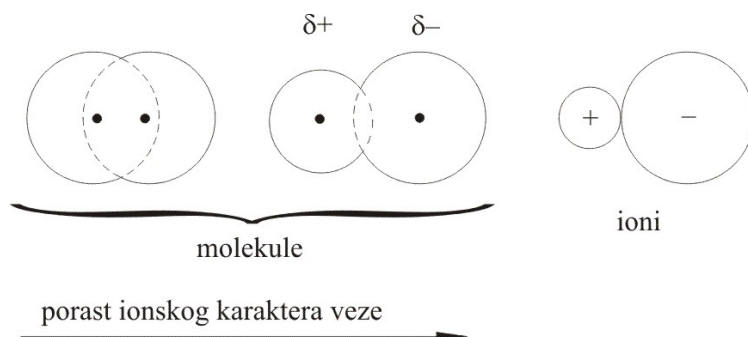
koji je u periodnom sustavu na lijevo ili ispod elementa čiji je atom negativni dio dipolne molekule.

Što je međusobna udaljenost elemenata u istoj periodi veća, to je veći dipolni karakter, a između elemenata na suprotnim krajevima periodnog sustava nastaje samo ionska veza. K. Fajans objašnjavao je prijelaz iz ionske u kovalentnu vezu polarizacijom i deformacijom aniona ili kationa suprotno nabijenim ionom.

Jakost dipola izražavamo električnim dipolnim momentom koji je jednak umnošku naboja i razmaka između težišta naboja, a označava se s μ . Prijelaz iz djelomično ionske veze u kovalentnu vezu za halogenovodike događa se u nizu:



Jakost dipola za HF je $6,37 \text{ C}\cdot\text{m}$ i udjel ionskog karaktera je 43 %, dok je jakost dipola za HI $1,27 \text{ C}\cdot\text{m}$ i udjel ionskog karaktera je 5 %. Prijelaz iz kovalentne u ionsku vezu shematski je prikazan na slici 17.



Slika 17: Prijelaz iz kovalentne u ionsku vezu.

Fajansova pravila definiraju prijelaz iz ionske u kovalentnu vezu i obrnuto:

- 1) što je naboj iona veći, veća je i njegova moć polarizacije suprotno nabijenog iona i izraženiji je kovalentni karakter spoja. Prema tome Na^+ daje izrazito ionske spojeve, dok je AlCl_3 kovalentni spoj. U nizu $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ raste kovalentni karakter veze;
- 2) što je gustoća električnog naboja veća, to jest što je kation manji, veća mu je polarizacijska moć i izraženiji je kovalentni karakter spoja. U nizu zemnoalkalijskih elemenata raste talište njihovih klorida, pa prema tome i ionski karakter klorida, BeCl_2 ima talište na $405 \text{ }^\circ\text{C}$, dok RaCl_2 na $1000 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 3) što je anion veći, elektronski omotač je udaljeniji od jezgre, anion se lakše polarizira i veći je udjel kovalentne veze u spoju. AlF_3 ima talište na $1290 \text{ }^\circ\text{C}$, dok AlI_3 na $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ako je razlika u elektronegativnosti između dva atoma koja se spajaju veća od 1,9 kemijski spoj prikazujemo ionskom vezom, ako je manja od 1,9 tada kemijski spoj prikazujemo kovalentnom vezom.

U LiCl razlika elektronegativnosti je 2 i udjel ionskog karaktera je 54 %, dok je kod BCl_3 razlika 1 i udjel ionskog karaktera je 18 %. Općenito, što je veća razlika u elektronegativnosti između elemenata to je jača ionska veza među njima.

6.7. Veličina atoma i vrste kristalnih struktura

Veličina atoma opada u periodi od lijeva na desno, a maksimalna je na početku svake periode. Efektivni naboj jezgre se unutar periode povećava s porastom atomnog broja. Polumjeri atoma periodično se mijenjaju porastom atomnog broja elemenata.

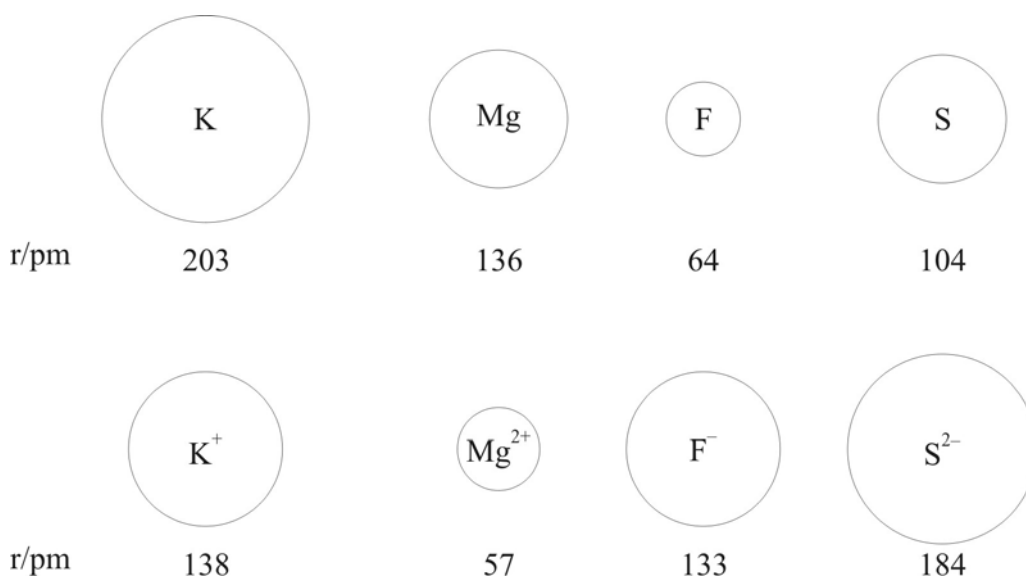
Atom Na, $r = 190$ pm, veći od kationa Na^+ , $r = 95$ pm. Uzrok tome je što atom natrija sadrži 3 elektronske ljuske, a kation natrija samo dvije. Zbog smanjenja negativnog naboja elektronskog oblaka poraste efektivni pozitivni naboj jezgre pa dolazi do suženja elektronskog oblaka kationa.

Anioni su veći od neutralnog atoma istog elementa, a znatno veći od njegovog kationa. Uz isti pozitivni naboj jezgre novi elektron u elektronskom omotaču smanjuje efektivni naboj jezgre što dovodi do širenja elektronskog oblaka aniona. Kod silicija polumjer Si^{4-} je 271 pm, polumjer Si 200 pm, a polumjer Si^{4+} 41 pm.

Nemoguće je izolirati atom i izmjeriti mu polumjer. Iz međuatomnih udaljenosti u elementarnoj tvari ili kovalentnom spoju određuje se kovalentni polumjer atoma. On je jednak polovici međuatomne udaljenosti u molekuli elementarne tvari, to jest polovici duljine kovalentne veze unutar molekule. Ukoliko je riječ o jednostrukoj vezi kovalentni polumjer navodi se kao polumjer atoma. Kovalentni polumjeri atoma u molekulama ovise o jakosti veze jer je međuatomna udaljenost u vezi to manja što je veza čvršća.

Polumjer atoma u kristalnoj strukturi metala naziva se metalnim polumjerom.

Ionski polumjeri ovise o koordinacijskom broju. Što je broj iona suprotnog naboja koji okružuju ion veći, koordinacijski broj, veći je i ionski polumjer. Sličnost u veličini ionskog polumjera dovodi do sličnosti u osobinama, pa mogu atomi ili ioni jednog elementa zamjenjivati atome ili ione drugog elementa u njihovim spojevima. Primjer za to su mnogi minerali. Ovo svojstvo bitno je u mineralogiji, metalurgiji i geokemiji. Na slici 18 prikazane su relativne veličine kovalentnih polumjera nekih atoma i ionskih polumjera njihovih iona.



Slika 18: Relativne veličine kovalentnih polumjera atoma K, Mg, F i S te ionskih polumjera njihovih iona.

Vrsta kristalne strukture nekog kemijskog elementa ili kemijskog spoja ovisi o privlačnim silama između strukturnih jedinica, stehiometrijskom sastavu i omjeru polumjera strukturnih jedinica koje izgrađuju kristalnu rešetku.

Privlačne sile između strukturnih jedinica mogu biti lokalizirane u određenom smjeru kao kod kovalentne veze ili djelovati u svim smjerovima oko strukturne jedinice kao kod ionske i metalne veze. Omjer polumjera strukturnih jedinica ovisi o broju koordiniranih iona oko iona suprotnog naboja. Što je veći kation to se više aniona može koordinirati oko njega.

Vrste struktura nazivamo po tvarima kod kojih su te strukture prvi puta određene. Strukturu natrij – klorida, NaCl, imaju mnogi ionski spojevi opće formule AB, to je kubno plošno centrirana slagalina, a koordinacija je 6:6. Strukturu cezij – klorida, CsCl, imaju ionski spojevi opće formule AB u kojima je kation dovoljno velik za koordinaciju 8:8. U strukturi sfalerita, ZnS, koordinacija je tetraedrijska 4:4. U strukturi fluorita, CaF₂, stehiometrijski sastav je 1:2, a koordinacija 8:4, dok je u strukturi rutila, TiO₂, stehiometrijski sastav je 1:2, a koordinacija 6:3. Struktura perovskita, CaTiO₃, jedna je od struktura složenih metalnih oksida koji sadrže dvije vrste metalnih kationa, 6 kisikovih aniona okružuje kation titana, 12 kisikovih aniona okružuje kation kalcija.

Strukturu kristala kovalentnih tvari određuje broj kovalentnih veza svakog pojedinog atoma kristalne strukture. Slojevite strukture grade spojevi manje ionskog karaktera stehiometrije AB₂ u kojima se odvija prijelaz iz ionske u kovalentnu vezu zbog jake polarizacije velikog aniona B, primjer je CdI₂.

Izomorfija je sposobnost nekih atoma sličnog kemijskog karaktera da se zamjenjuju u kristaliziranom kemijskom spoju. Izomorfni kristali imaju jednak oblik i sličnu kemijsku formulu, kalcit CaCO₃ i magnezit MgCO₃. Ukoliko je zamjena nekog atoma ili iona nekim drugim izomornim atomom ili ionom u kristalnoj rešetki nekog kristala djelomična riječ je o čvrstim otopinama. Takav kristal je homogena smjesa dviju ili više izomornih tvari.

Pojavljivanje iste kemijske tvari u dva ili više oblika naziva se alotropijom, a različite oblike istog elementnog sastava nazivamo alotropima, kisik u obliku O₂ i O₃. Alotropiju kod koje se alotropi međusobno razlikuju po kristalnom obliku nazivamo polimorfijom, CaCO₃ kalcit i aragonit. Ostwaldovo pravilo o stupnjevitom prijelazu glasi: “Kemijski sustav koji se javlja u više energijskih stanja ne prelazi gubitkom energije izravno već postupno u stanje najniže energije.”

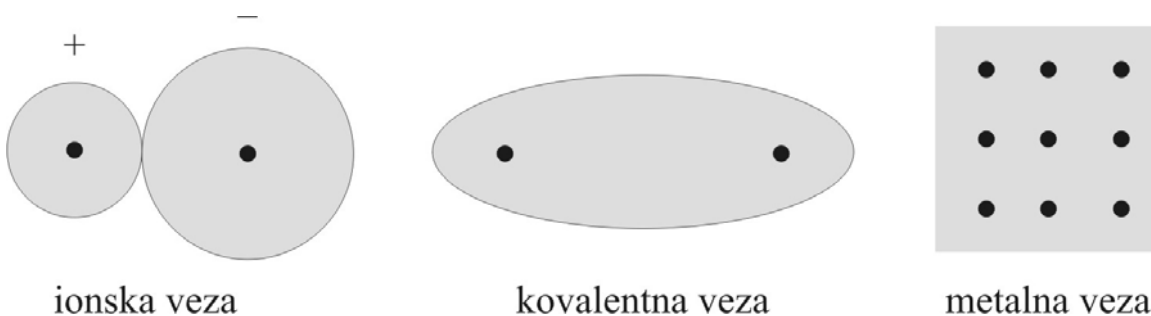
Razlikujemo tri vrste alotropije: monotropiju, enantiotropiju i dinamičku alotropiju. Monotropija je kada je samo jedan alotrop stabilan u standardnim fizičkim okolnostima, a ostali su metastabilni ili nestabilni te nastoje prijeći u stabilnu modifikaciju. Enantiotropija je kada je svaki alotrop stabilan u određenom temperaturnom području, a dinamička alotropija kada alotropi zajedno postoje i stabilni su unutar šireg područja fizičkih uvjeta pri čemu promjena uvjeta unutar tog područja mijenja samo udjel prisutnih alotropa.

6.8. Metalna veza

Metalnom vezom se međusobno spajaju atomi metala, elemenata na lijevo i u sredini periodnog sustava. Karakteristična metalna svojstva su: mehaničku čvrstoću, kovkost, metalni sjaj, električnu i toplinsku vodljivost. Dovođenjem toplinske ili svjetlosne energije metali mogu emitirati elektrone.

Metalna svojstva ne mogu se tumačiti kovalentnom ili ionskom vezom jer je nužno objasniti prisutnost slobodnih elektrona u kristalnoj rešetki metala. Slobodni elektroni prenose električnu i toplinsku energiju, apsorbiraju i potom emitiraju svjetlost vidljivih valnih duljina te omogućavaju relativno lako deformiranje kristalne rešetke. Postoje tri teorije metalne veze: elektronska teorija metalne veze, teorija slobodnog elektrona u metalu i teorija elektronske vrpce čvrstih tvari.

Prema elektronskoj teoriji metalne veze koju su postavili P. Drude i H. A. Lorentz metalna veza nastaje tako da neutralni atomi odbace valentne elektrone, a ti slobodni delokalizirani elektroni u kristalnoj rešetki povezuju nastale metalne katione. U metalu se nalazi određeni broj slobodnih delokaliziranih elektrona koji se kreću u međuatomnim prostorima kristalne rešetke metala poput molekula plina pa se i nazivaju elektronskim plinom. Na slici 19 shematski je prikazana razlika između ionske, kovalentne i metalne veze. Prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona prikazan je obojenom površinom. U ionskoj i kovalentnoj vezi elektroni su lokalizirani, dok u metalnoj vezi nisu.



Slika 19: Prikaz ionske, kovalentne i metalne veze.

A. Sommerfeld je primjenom kvantne mehanike postavio teoriju slobodnog elektrona u metalu koja ukazuje da elektroni nisu potpuno slobodni, već se nalaze u područjima točno određene energije, u kvantnim nivoima, koji se popunjavaju prema Paulijevom principu zabrane.

Elektroni imaju stalnu potencijalnu energiju, E_p , koja je jednaka energiji ionizacije tog metala. Slikovito rečeno elektron se nalazi unutar dubokog energijskog zida čija visina odgovara energiji ionizacije. Ukoliko se dovede energija viša od E_p elektron izlazi iz metala i preskače takozvani energijski zid. Unutar toga zida elektron se može kretati.

Ukupna energija elektrona unutar energijskog zida je:

$$E_u = -E_p + \frac{n^2 \cdot h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}.$$

E_p potencijalna energija, h (Planckova konstanta) i m (masa elektrona) konstantne su vrijednosti pa energija elektrona unutar energijskog zida raste porastom glavnog kvantnog broja n , a opada s duljinom energijskog zida L . Potencijalna energija elektrona je negativna jer elektron i jezgra imaju suprotan naboj.

Mnogo je atoma u kristalnoj rešetki metala čiji se energijski zidovi stapaju pa nastaju vrpce energijskih nivoa unutar kojih je potrebna vrlo mala energija kako bi došlo do prijelaza elektrona iz jednog energijskog nivoa u drugi. To omogućava veliku električnu i toplinsku vodljivost metala.

Najviši popunjeni energijski nivo u vrpici naziva se Fermijev nivo, ali se on nalazi znatno ispod vrha energijskog zida. Elektroni koji se nalaze blizu Fermijevog nivoa lako se pobude apsorpcijom energije i nazivaju se vodljivim elektronima. Porastom temperature povećavaju se vibracije atomnih jezgri pa se smanjuje slobodno kretanje elektrona i s značajnijim povećanjem temperature smanjuje se električna vodljivost metala. U blizini apsolutne nule, 0 K, toliko se smanje termičke vibracije da se elektroni nesmetano prolaze kroz kristalnu rešetku metala i tada metali imaju beskonačno mali električni otpor i postaju supravodiči.

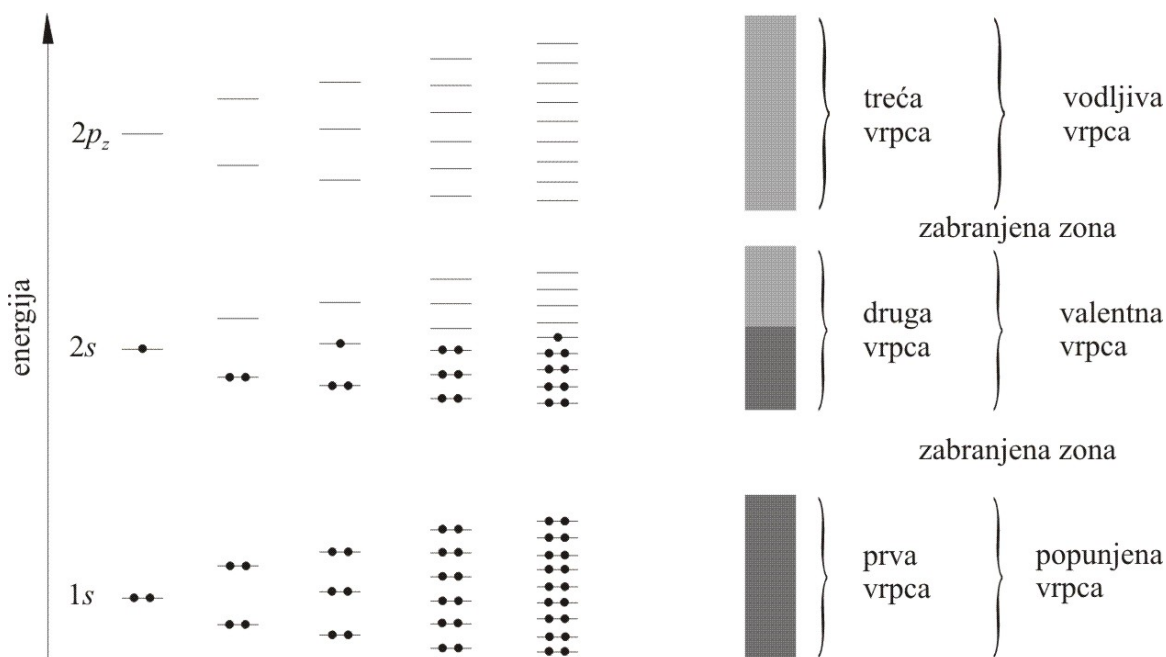
Američki fizičar F. Bloch 1928. godine iznio je svoje poglede na tumačenje veze između atoma kristalne rešetke. L. Brillouin je razradio Blochove zamisli i nastala je teorija elektronske vrpce čvrstih tvari.

Prema toj teoriji u kristalnoj rešetki metala dolazi do preklapanja atomnih orbitala i nastaju molekularne orbitale. Porastom broja atoma raste broj molekularnih orbitala i smanjuje se razlika u energiji između susjednih energijskih nivoa. Iz pojedinih vrsta atomnih orbitala nastaju elektronske vrpce. Unutar određene elektronske vrpce nastaje velik broj molekularnih orbitala koje se malo razlikuju u energiji.

Pojedine elektronske vrpce međusobno su odijeljene zabranjenim zonama, takozvanim Brillouinovim zonama, koje ne sadrže dopuštene energijske nivoe i elektroni se ne mogu tamo nalaziti. Energija zabranjene zone dovoljno je velika za onemogućavanje slobodnog prijelaza elektrona iz energijski niže u energijski višu vrpcu. Djelomično popunjena vrpca sadrži valentne elektrone i naziva se valentnom vrpcom. Prazna vrpca naziva se vodljivom vrpcom ili Blochovim orbitalama. Visokoenergijski elektroni valentne vrpce mogu primanjem energije lako prelaziti u slobodne energijske nivoe valentne ili vodljive vrpce što omogućava električnu i toplinsku vodljivost.

Elektroni potpuno popunjene vrpce ne mogu sudjelovati u električnoj vodljivosti jer nemaju slobodne energijske nivoe, a zabranjena zona priječi im prijelaz u višu vrpcu. Metale karakteriziraju elektronske vrpce koje nisu potpuno popunjene. Širina elektronske vrpce ovisi o razini preklapanja atomnih orbitala koje stvaraju vrpcu molekularnih orbitala. Više energijske orbitale prostiru se dalje od jezgre pa se one jače preklapaju, elektronske vrpce su im šire, a zabranjene zone uže.

Preklapanje valentnih i vodljivih elektronskih vrpce dovodi do još slobodnijeg kretanja elektrona pod utjecajem električnog polja. Na slici 20 prikazano je nastajanje elektronskih vrpca u litiju.



Slika 20: Shema nastajanja elektronskih vrpca u metalu litiju.

Preklapanje valentnih i vodljivih vrpca jače je ako je međuatomska udaljenost manja pa zato alotropi s većom gustoćom imaju izraženiji metalni karakter. Tako je bijeli kositar metal gustoće $7,28 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, dok je alotrop sivi kositar nemetal gustoće $5,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

Sve veća mogućnost preklapanja orbitala s porastom glavnog kvantnog broja uzrokuje izraženiji metalni karakter odozgo prema dolje u skupini periodnog sustava.

Postoje i čvrste tvari koje slabo provode električnu struju i nazivaju se izolatori. U njima ne dolazi do toka elektrona pod utjecajem električnog polja. Izolatori imaju praznu vodljivu vrpca, ali je ona udaljena od valentne vrpce vrlo velikom zabranjenom zonom što znači da elektroni ne mogu lako prijeći iz valentne u vodljivu vrpca. Dobar izolator ima 10^{-24} vodljivosti vodiča srebra.

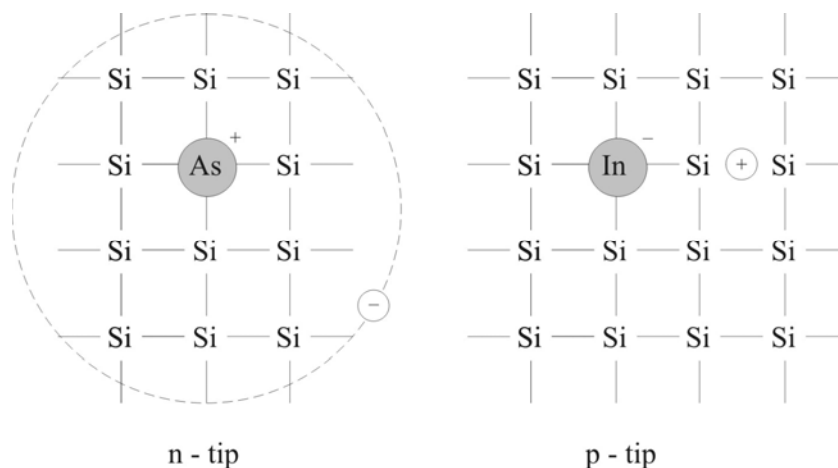
Poluvodičima nazivamo određene čvrste tvari koje imaju malu električnu vodljivost pri nižim temperaturama, no ona im znatno poraste s porastom temperature. Poluvodiči također imaju praznu vodljivu vrpca, ali je ona odijeljena od valentne vrpce znatno užom zabranjenom zonom nego kod izolatora. Kod sobne temperature vrlo malo elektrona ima dovoljnu energiju kako bi mogli savladati zabranjenu zonu.

S porastom temperature raste toplinska energija elektrona i sve više elektrona preko zabranjene zone prelazi u vodljivu vrpca, prazne se energijski nivoi valentne vrpce u koje uslijed toga mogu ulaziti elektroni iz nižih, popunjenih nivoa. Prema tome, porastom temperature raste električna vodljivost poluvodiča. Poluvodiči koji se sastoje od iste vrste atoma nazivaju se unutarnji poluvodiči jer im vodljivost ovisi o elektronima njihovih atoma koji svojom toplinskom energijom prelaze preko zabranjene zone. Ako se elektroni pobude fotonima takva električna vodljivost naziva se fotovodljivošću.

Postoje i poluvodiči čija vodljivost ovisi o uvođenju male količine stranih atoma u kristalnu rešetku, takozvanih nečistoća. To su vanjski poluvodiči. Koncentracija nečistoća je vrlo mala, jedan atom na milijun atoma. Nečistoće u Ge ili Si najčešće su atomi jednog od elemenata 15. (P, As, Sb) ili 13. skupine (Al, Ga, In). Atomi tih elemenata zamjenjuju pojedine atome Si ili Ge, a da se pri tom ne mijenja kristalna rešetka. Električna vodljivost pri takvoj zamjeni poraste približno 50 puta.

Zamijenimo li jedan atom silicija čija je elektronska konfiguracija vanjske ljuske $3s^2 3p^2$ i sva četiri valentna elektrona angažirana u vezi te su mu popunjeni svi energijski nivoi valentine vrpce sa jednim atomom arsena čija je elektronska konfiguracija vanjske ljuske $4s^2 4p^3$ i koji ima u vanjskoj ljusci jedan valentni elektron više nego silicij – arsenu će preostati jedan slobodan elektron. Tako oko arsenovog atoma kruži njegov slobodni elektron u kristalnoj rešetki silicija. Kako se ovaj elektron nalazi na velikoj udaljenosti od jezgre slabo je vezan za jezgru arsenovog atoma pa je potrebna mala energija kako bi se oslobodio i ušao u vodljivu vrpcu kristalne rešetke silicija. Arsenov atom postao je donor elektrona, donorska nečistoća, a silicij je postao n – tip poluvodiča, negativni tip poluvodiča.

Ugrađivanjem atoma s tri valentna elektrona, na primjer atoma indija čija je elektronska konfiguracija vanjske ljuske $5s^2 5p^1$, atom indija prima jedan elektron od silicija kako bi uspostavio četiri veze. Indijev atom postaje negativno nabijen, a silicijev pozitivno nabijen. Gubitkom elektrona iz valentne vrpce u kristalnoj rešetki silicija nastaju u valentnoj vrpici slobodni energijski nivoi, to jest pozitivne šupljine. Pod utjecajem vanjskog električnog polja valentni elektroni silicija prelaze u oslobođene energijske nivoe i električna vodljivost izrazito se povećava. Indijev atom postao je akceptor elektrona, akceptorska nečistoća, a silicij je postao p – tip poluvodiča, pozitivni tip poluvodiča. Vanjski poluvodiči imaju znatno veću vodljivost od unutarnjih poluvodiča. Shematski su n i p tip poluvodiča prikazani na slici 21.



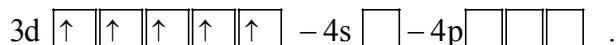
Slika 21: Shema n i p tipa poluvodiča.

Neki metali kod vrlo niskih temperatura postižu potpunu neotpornost prema prolazu električne struje i postaju supravodiči. Kod određene kritične temperature i ispod te temperature materijal ne pruža otpor električnoj struji. Mogućnost tvari da provodi električnu struju bez gubitaka ispod kritične temperature, T_c , naziva se supravodljivost.

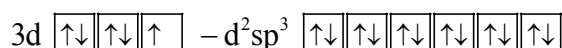
Tvar u supravodljivom stanju odbija vanjsko magnetno polje poput dijamagnetičnih tvari. Takva je tvar idealna dijamagnetična tvar.

Postoje dva tipa supravodiča. Tip I uključuje gotovo sve metale, no više se koristi tip II supravodiča, a to su određene legure i keramički materijali. Poznati supravodiči su legure NbTi kojoj je T_c 9,6 K i Nb₃Sn kojoj je T_c 18,1 K. Keramički materijal YBa₂Cu₃O₇ trivijalno se naziva jedan, dva, tri oksid. Supravodiči su relativno skupi, hlade se tekućim helijem, a koriste se između ostalog u medicini za nuklearnu magnetnu tomografiju, za akceleratore, nuklearne reaktore i u mikroelektronici.

$K_3[Fe(CN)_6]$ je crvena krvna sol. U kompleksnom anionu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ također je vezano šest iona CN^- , ali na centralni kation Fe^{3+} . Elektronska konfiguracija iona Fe^{3+} je:



Spoj je slabo paramagnetičan pa mora imati nesparene elektrone. Može primiti još 13 elektrona kako bi nastala elektronska konfiguracija kriptona. Prva 12 elektrona, a ostaje jedan nespareni elektron. Također ima istu oktaedarsku strukturu i d^2sp^3 hibridizaciju kao i $K_4[Fe(CN)_6]$:



U kompleksnim solima $K_4[Fe(CN)_6]$ i $K_3[Fe(CN)_6]$ veza između iona Fe^{2+} ili Fe^{3+} i iona CN^- nastala je donorsko – akceptorskim mehanizmom. Ion CN^- kao donor predao je elektron kationu Fe^{2+} kao akceptoru i iz 2 nesparena elektrona, jedan iz Fe^{2+} i jedan iz CN^- nastaje σ veza između Fe^{2+} i CN^- iona. Atom liganda koji predaje elektron naziva se donorski ili vezni atom. Kod iona CN^- donorski atom je atom ugljika jer je on atom manje elektronegativnosti.

7.1. Nazivlje kompleksnih spojeva

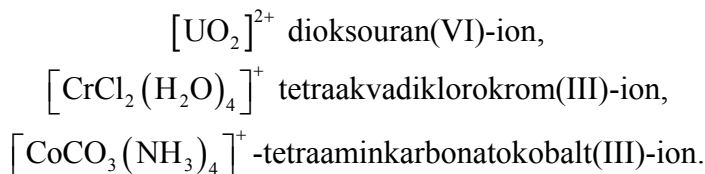
Naziv kompleksnih kationa i aniona sastoji se od naziva centralnog atoma i naziva liganada. Osnovno ime je po centralnom atomu. Kod kompleksnih iona odbacuje se od latinskog imena centralnog atoma nastavak – *um*, cuprum, odnosno – *ium*, aluminium i dodaje nastavak – *at*: kuprat, ferat, stanat, aluminat. Naziv centralnog atoma kompleksnog kationa je naziv tog elementa: bakar, kobalt, uran, željezo, nikel.

Neutralni ligandi mogu biti: NH_3 amin, H_2O akva, NO nitrozil i CO karbonil. Negativni ligandi završavaju na *o*: F^- fluoro, Cl^- kloro, Br^- bromo, I^- jodo, S^{2-} tio, CN^- cijano, SCN^- tiocijano, OH^- hidroksido, $S_2O_3^{2-}$ ditiosulfato, CO_3^{2-} karbonato, O_2^{2-} perokso, O^{2-} okso, SO_4^{2-} sulfato, $C_2O_4^{2-}$ oksalato.

Kod pisanja naziva kompleksnog iona:

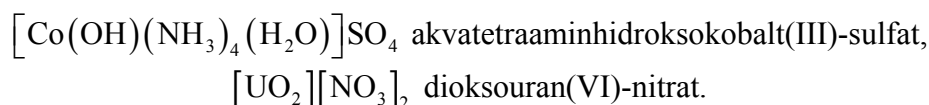
- 1) prvo dolazi broj liganada na grčkom jeziku (mono, di, tri, tetra, penta, heksa, hepta, okta, nona, deka);
- 2) zatim dolaze imena liganada po abecednom redu;
- 3) potom dolazi naziv centralnog kationa;
- 4) zatim oksidacijski broj (rimski) centralnog kationa u zagradi;
- 5) i na kraju dolazi naziv -ion.

Primjeri za nazive kompleksnih kationa:

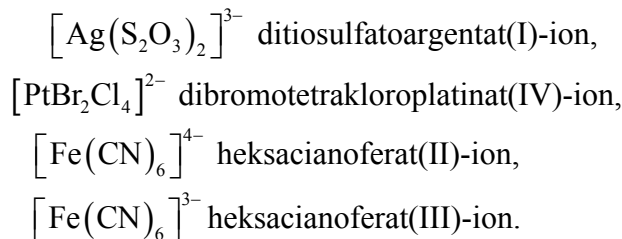


Ovi kompleksni kationi mogu se spojiti s određenim anionom i nastaje kompleksni ionski spoj, kompleksna sol. Prvo se piše naziv kationa, a onda naziv aniona uz odbacivanje riječi -ion.

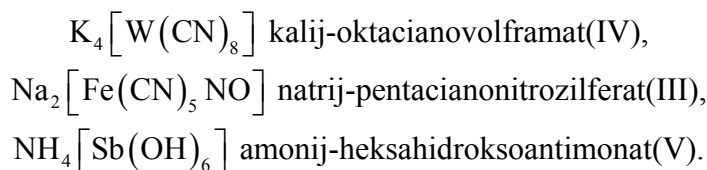
Primjeri za nazive kompleksnih soli s kompleksnim kationima:



Primjeri za nazive kompleksnih aniona:



Kod kompleksnih soli s kompleksnim anionima prvo je naziv kationa, a zatim aniona kojem se odbacuje riječ -ion. Primjeri su:



7.2. Magnetna svojstva kompleksnih spojeva

Magnetna svojstva kompleksnih spojeva određujemo mjerenjem njihove magnetne susceptibilnosti. Susceptibilnost je sposobnost primanja. Područje kemije koje istražuje magnetizam tvari naziva se magnetokemija.

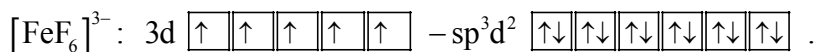
Dijamagnetična tvar će stavljenem između polova jakog elektromagneta i uključenjem magnetnog polja primati silnice magnetnog polja slabije nego vakuum, postat će „lakša“, a paramagnetična tvar će primati silnice magnetnog polja jače nego vakuum, postat će „teža“. Magnetno polje odbija dijamagnetične, a privlači paramagnetične tvari. Ti učinci mogu se mjeriti Gouyevom vagom.

Razlog različitom ponašanju tvari u magnetnom polju je u elektronskoj konfiguraciji njihovih atoma. Zbog gibanja elektrona u atomu nastaje spinski magnetni moment i orbitalni magnetni moment. Ako su u atomu svi elektroni spareni poništavaju se spinski magnetni momenti, a ako je tvar u čvrstom ili tekućem stanju i orbitalni magnetni momenti. Ako je tvar unesena u vanjsko magnetsko polje inducira se u njoj magnetno polje koje je usmjereno protiv vanjskog magnetnog polja i vanjsko magnetno polje odbija tu tvar. Takva tvar je dijamagnetična tvar ili niskospinska tvar.

No, ako atomi sadrže nesparene elektrone onda posjeduju spinski magnetni moment, pa će se u vanjskom magnetskom polju ti elementarni magneti usmjeravati u smjeru tog vanjskog magnetskog polja. Time se u vanjskom magnetnom polju povećava broj silnica i magnetno polje privlači tvar. Takva tvar je paramagnetična tvar ili visokospinska tvar.

Kompleksne spojeve kod kojih su ligandi vezani samo na vanjske d orbitale centralnog metalnog kationa nazivamo vanjskoorbitalnim kompleksima, a kompleksi kod kojih su ligandi vezani i za unutarnje d orbitale centralnog kationa nazivamo unutrašnje-orbitalnim kompleksima. Unutrašnje-orbitalni kompleksi stabilniji su od vanjskoorbitalnih kompleksa.

Spoj $K_3[Fe(CN)_6]$ slabo je paramagnetičan, dok je spoj $K_3[FeF_6]$ jako paramagnetičan, a po strukturi su identični. Jaka paramagnetičnost ukazuje na velik broj nesparenih elektrona. U $K_3[FeF_6]$ unutarnje $3d$ orbitale iona Fe^{3+} ne sudjeluju u vezanju F^- liganada, već samo s , p i d orbitale najvišeg glavnog kvantnog nivoa.



Komplekse sa sparenim spinovima nazivamo niskospinskim kompleksima, komplekse sa slobodnim spinovima nazivamo visokospinskim kompleksima.

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ je jako paramagnetičan, visokospinski unutrašnje-orbitalni kompleks, d^2sp^3 hibridizacija, oktedarska struktura.

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ je dijamagnetičan, niskospinski unutrašnje-orbitalni kompleks, dsp^2 hibridizacija, kvadratna struktura.

$[NiCl_4]^{2-}$ je paramagnetičan, visokospinski vanjskoorbitalni kompleks, sp^3 hibridizacija, tetraedarska struktura.

$[Au(CN)_2]^-$ je dijamagnetičan, niskospinski vanjskoorbitalni kompleks, sp hibridizacija, linearna struktura.

$[CuCl_4]^{2-}$ je slabo paramagnetičan, visokospinski vanjskoorbitalni kompleks, sp^3 hibridizacija, tetraedarska struktura.

$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ je dijamagnetičan, niskospinski vanjskoorbitalni kompleks, sp^3d^2 hibridizacija, oktedarska struktura.

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ je paramagnetičan, visokospinski vanjskoorbitalni kompleks, sp^3d^2 hibridizacija, oktedarska struktura.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ je dijamagnetičan, niskospinski unutrašnje-orbitalni kompleks, d^2sp^3 hibridizacija, oktedarska struktura.

Do sada su svi spominjani kompleksni spojevi bili s parnim brojem liganada. Postoje i kompleksni spojevi s neparnim brojem liganada. Ako ima pet liganada onda najčešće dolazi do dsp^3 ili sp^3d hibridizacije, a ligandi su smješteni u uglove trigonske ili kvadratne bipiramide. Kod $[UF_7]^{3-}$ imamo d^3sp^3 hibridizaciju, a sedam liganada smješteni su u uglove pentagonske bipiramide.

Teorija ligandnog polja tumači utjecaj elektronske strukture centralnog metalnog kationa i prirode liganada na sastav i strukturu kompleksa. Prema teoriji ligandnog polja kompleks se sastoji od centralnog metalnog kationa koji je okružen anionima ili negativnim krajem dipolnih molekula pa se elektroni centralnog kationa nalaze pod utjecajem električnog polja elektrona liganada.

Izrazit utjecaj elektroni liganada imaju na elektrone u d orbitalama centralnog metalnog kationa koje nisu potpuno popunjene. Kako su d orbitale različito usmjerene u prostoru i različite simetrije utjecaj električnog polja liganda ovisi o prostornom rasporedu liganada oko centralnog metalnog kationa.

Kod centralnog metalnog kationa d orbitale su degenerirane. U prisutnosti liganada, zbog elektrostatičkog odbijanja između elektrona liganada i d elektrona centralnog kationa raste energija degeneriranih d orbitala i nastaje pet pobuđenih degeneriranih d orbitala.

Kada je prostorni raspored liganada oktaedrijski onda se ligandi nalaze na osima x , y i z i ligandno polje jače djeluje na d orbitale koje se protežu uzduž osi x , y i z pa elektroni u orbitalama $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} imaju veću energiju od elektrona u orbitalama d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} koje leže između osi x , y i z . Pod utjecajem oktaedrijskog ligandnog polja d orbitale se cijepaju na dvije s višom energijom i tri s nižom energijom. Energija cijepanja raste s porastom gustoće elektrona liganada koji djeluju na d orbitale centralnog metalnog kationa.

Kod kvadratnog rasporeda liganada oko centralnog atoma dva liganda se nalaze na osi x i dva na osi y , pa će maksimalno djelovanje ligandnog polja biti na d orbitalu koja se proteže uzduž osi x i y to jest na orbitalu $d_{x^2-y^2}$, a zatim slabije na d_{xy} orbitalu koja se proteže između x i y osi. Manji utjecaj je na ostale orbitale.

Kod tetraedrijskog rasporeda ligandi se nalaze između x , y i z osi te ligandno polje maksimalno djeluje na d orbitale koje se prostiru između osi, na d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} .

7.3. Koordinacijski broj i izomerija kompleksa

Broj liganada oko centralnog metalnog kationa naziva se koordinacijski broj. On ovisi o elektronegativnosti centralnog metalnog kationa i o donorskim osobinama liganada.

Što je ligand jači elektron-donor manje se liganada veže na centralni metalni kation jer svojim vezanjem povećava negativni naboj na centralnom metalnom kationu, a naboj se prema Paulingovom pravilu elektroneutralnosti ne smije razlikovati od nule za više od $\pm 1 e^-$.

Za isti centralni metalni kation veže se manje iona poput Cl^- ili Br^- , primjer $[FeCl_4]^-$, nego molekula vode ili amonijaka, primjer $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Što je centralni metalni kation veće elektronegativnosti može koordinirati manje liganada koji mu donose elektrone. Bakar ima elektronegativnost 1,9, dok zlato 2,4 pa Cu^+ koordinira 4 CN^- u $[Cu(CN)_4]^{3-}$, a Au^+ koordinira 2 CN^- u $[Au(CN)_2]^-$.

Broj koordiniranih liganada može biti ograničen iz geometrijskih razloga veličinom centralnog metalnog kationa i liganada. Tako centralni metalni kationi malog polumjera imaju koordinacijski broj 2 ili 3 dok oni većeg polumjera imaju koordinacijski broj 4, 6 ili 8.

Postoje kompleksni spojevi u kojima su za isti centralni metalni kation vezani različiti ligandi. Takve komplekse nazivamo mješoviti kompleksi. Ti kompleksi mogu nastati zamjenom jednog ili više liganada s nekim drugim ligandima.

Primjer je postupno zamjenjivanje liganada vode u ljubičastom $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ s Cl^- pri čemu nastaje svjetlo zeleni ion $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ i tamno zeleni ion $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Izomerija je pojava kada je kemijski sastav dviju ili više tvari isti, ali su im kemijska i fizička svojstva različita. Kada je izomerija uzrokovana različitom povezanosti atoma onda je to strukturna izomerija. Primjer za strukturnu izomeriju su kompleksne soli $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ i $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$. U ovim je kompleksima ion NO_2^- u prvom slučaju povezan kovalentnom vezom, a u drugom slučaju ionskom vezom. Takvu strukturnu izomeriju nazivamo ionizacijskom izomerijom. Dolazi li do zamjene vode s drugim ligandima onda takvu izomeriju nazivamo i hidratna izomerija.

Kod mješovitih kompleksa postoji prostorna ili stereoizomerija, a uzrokovana je različitim prostornim smještanjem liganada oko centralnog metalnog kationa. Kod stereoizomerije razlikujemo cis – trans izomeriju i zrcalnu izomeriju.

Kod cis – trans izomerije dva istovrsna liganda prostorno su jednom susjedni ligandi što je cis položaj, a drugi puta su udaljeni što je trans položaj.

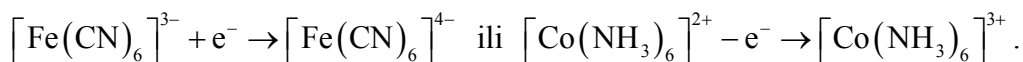
Zrcalna izomerija postoji kada se dva izomera odnose kao predmet i njegova slika u ogledalu, a takvi izomeri nazivaju se enantiomeri.

Svi do sada navedeni kompleksni spojevi bili su mononuklearni, to jest kompleksi sa samo jednim centralnim metalnim kationom. Poznati su i polinuklearni kompleksi sa dva ili više centralnih metalnih kationa.

7.4. Stabilnost kompleksa

Stabilnost kompleksa ovisi o tome u kolikoj je mjeri centralni metalni kation kompleksnim vezivanjem liganada postigao konfiguraciju plemenitog plina. Tako kationi Fe^{2+} , Co^{3+} i Cu^+ u kompleksima $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ i $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ postižu elektronsku konfiguraciju plina kriptona.

Međutim, ioni Fe^{3+} , Co^{2+} i Cu^{2+} kompleksnim vezivanjem istog broja istih liganada ne postižu istu stabilnu konfiguraciju, pa su i njihovi kompleksni ioni manje stabilni. Oni se nastoje transformirati u stabilne ione primanjem ili otpuštanjem elektrona:



Stabilnost kompleksnog iona ovisi o:

- 1) elektrostatičkom učinku;
- 2) polarizaciji;
- 3) energiji stabiliziranja orbitale;
- 4) kelatnom efektu.

Elektrostatički učinak uzrokovan je time što kompleks nastaje spajanjem pozitivnog centralnog metalnog kationa s ligandima koji su anioni ili molekule. Što je naboj centralnog metalnog kationa veći, a polumjer manji, to je njegova gustoća naboja veća i elektrostatičko privlačenje liganada je jače, a kompleks je stabilniji. Gustoću naboja izražava ionski potencijal, on je omjer nabojnog broja i polumjera iona, $\frac{Z}{r}$.

Moć polarizacije centralnog metalnog kationa raste s gustoćom njegovog naboja. Odnos između sklonosti polarizaciji centralnog kationa i liganada te stabilnosti nastalog kompleksnog spoja može se izraziti Pearsonovim pravilom prema kojem mali centralni metalni kationi visokog naboja koji su slabo skloni polarizaciji grade stabilnije komplekse s malim ligandima koji su također manje skloni polarizaciji.

Male centralne metalne katione visokog naboja nazvao je Pearson „tvrdim kiselinama“, a male ligande slabo sklone polarizaciji „tvrdim bazama“ jer metalni kation ima svojstva kiseline, a ligand baze. Isto tako veći metalni kationi nižeg naboja koji su više skloni polarizaciji stvaraju stabilnije komplekse s većim ligandima sklonima polarizaciji. Prema Pearsonu to su „meke kiseline“ i „meke baze“.

Pearsonov princip glasi: „Tvrde kiseline se vežu s tvrdim bazama, a meke kiseline s mekim bazama.“

Tvrde kiseline su: Li^+ , Na^+ , H^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ,
 Co^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} i Th^{4+} .

Tvrde baze su: H_2O , NH_3 , OH^- , O^{2-} , F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} i ClO_4^- .

Meke kiseline su: Me^0 , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} i Pt^{4+} .

Meke baze su: CO , CN^- , SCN^- , I^- i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Prijelazne kiseline su: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} i Bi^{3+} .

Prijelazne baze su: Br^- , N_3^- , Cl^- , NO_2^- i SO_3^{2-} .

Zbog energije stabiliziranja orbitale stabilni su unutrašnje-orbitalni kompleksi. Pri unutrašnje-orbitalnim kompleksima zbog jakog ligandnog polja elektroni prelaze iz višeenergijskih u nižeenergijske d orbitale pri čemu se oslobađa energija stabiliziranja orbitale i time znatno stabilizira kompleks.

Taj učinak jači je od elektrostatičkog učinka jer su unutrašnje-orbitalni kompleksi iona Fe^{2+} stabilniji od vanjskoorbitalnih kompleksa iona Fe^{3+} .

Stabilnost kelatnog kompleksa uzrokuje zatvorena prstenasta struktura iz koje su istisnute molekule otapala. Kelati su teško topljivi kompleksni spojevi.

Reaktivnost kompleksa izražava brzinu zamjene liganada kompleksa drugim ligandima i ovisi o razlici energije između kompleksa i aktiviranog kompleksa. Prema reaktivnosti komplekse dijelimo na inertne i labilne. Labilni ili reaktivni su kompleksi sa centralnim kationom poput Ca^{2+} , Ti^{3+} i V^{3+} , a inertni su kompleksi gdje se ligandi vezani primjerice na Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} i Pt^{4+} . Što je energija aktiviranja manja kompleks je reaktivniji. Stabilniji kompleks ne mora biti i inertniji kompleks.

Kompleksi kod kojih su kao ligandi na centralni metalni atom vezane molekule CO nazivaju se metalni karbonili, na primjer $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Atom nikla u $\text{Ni}(\text{CO})_4$ postiže elektronsku konfiguraciju plemenitog plina kriptona kada veže četiri molekule CO, to jest četiri elektronska para. Pri tom dolazi do sp^3 hibridizacije i između atoma nikla i ugljika stvara se jednostruka σ veza.

Metalni karbonili kao i cijano kompleksi sadrže vezu metal – ugljik. Drugi kompleksi s vezom metal – ugljik imaju ugljikov atom kao sastavni dio organskog liganda i nazivamo ih organometalnim spojevima.

7.5. Boja anorganskih tvari

Boja tvari uzrokovana je apsorpcijom svjetlosti. Ukoliko tvar apsorbira određeno spektralno područje vidljivog dijela svjetlosti boja te tvari bit će komplementarna apsorbiranoj boji. Apsorbira li tvar fotone svih valnih duljina vidljivog dijela spektra, 400 – 800 nm, tvar je crna, a propušta li fotone svih valnih duljina vidljivog dijela spektra onda je tvar bezbojna.

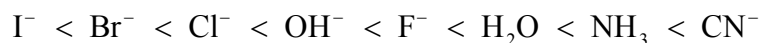
Bezbojne tvari apsorbiraju fotone nevidljivog, ultraljubičastog, dijela spektra. Sve tvari s dipolnim molekulama apsorbiraju fotone u infracrvenom dijelu spektra.

Apsorbirana energija zračenja rijetko isijava kao svjetlost, većinom se pretvara u toplinu koja pridonosi vibraciji iona ili molekula u kristalnoj rešetki. Pojavu kada apsorbirana energija isijava djelomično ili u potpunosti kao svjetlost nazivamo luminescencija. Luminescencija se dijeli na fluorescenciju i fosforescenciju.

Tvari koje su sastavljene od iona ili molekula sa stabilnom elektronskom konfiguracijom plemenitog plina većinom su bezbojne jer je potrebna velika energija za pobuđivanje elektrona stabilne konfiguracije.

Tvari koje sadrže ione prijelaznih ili unutarnje prijelaznih elemenata s nepopunjenim d ili f orbitalama većinom su obojene. Obojenje se osobito odnosi na katione prijelaznih elemenata s nesparenim d elektronima. Ti^{3+} je ljubičast, Cu^{2+} je plav, V^{3+} je zelen. Kationi sa sparenim d elektronima poput Cu^+ i Zn^{2+} su bezbojni.

Boja kemijskih spojeva koji sadrže ione prijelaznih elemenata uzrokovana je sklonošću tih iona gradnji kompleksnih iona. S porastom jakosti ligandnog polja od I^- do CN^- pomiče se apsorpcija svjetlosti prema kraćim valnim duljinama. Spektrokemijski niz liganada je:



$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ apsorbira u narančastom području, kompleks je zeleno smeđi,

$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ apsorbira u ultraljubičastom području, kompleks je bezbojan.

Polarizacija aniona također utječe na promjenu boje spojeva prijelaznih elemenata. Kako raste sklonost polarizaciji u nizu $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ tako se intezivira obojenost: AgCl je bezbojan, AgBr je blijedo žut, dok je AgI izrazito žut. Isto tako, HgCl_2 je bezbojan, dok je HgI_2 crven.

8. Otopine

Otopine su homogene smjese čistih tvari. One sadrže dvije ili više tvari pomiješanih u stanju molekularne disperzije. Čestice u otopinama su manje od 1 nm. Tvari koje čine otopinu nazivaju se komponentama. Ona komponenta koja se u otopini nalazi u većoj količini od ostalih komponentata naziva se otapalo, dok se sve ostale komponente nazivaju otopljenim tvarima.

Količinski sastav otopina izražava se omjerima, udjelima, koncentracijama i molalitetom. Omjer može biti maseni $\zeta_{B,A}(\text{ksi}) = \frac{m_B}{m_A}$, volumni $\psi_{B,A}(\text{psi}) = \frac{V_B}{V_A}$ i množinski $r_{B,A} = \frac{n_B}{n_A}$.

Udjel također može biti maseni, volumni i množinski: $w_B = \frac{m_B}{\sum m_i}$, $\phi_B(\text{fi}) = \frac{V_B}{\sum V_i}$ i $x_B = \frac{n_B}{\sum n_i}$. Za množinski udjel kod plinskih smjesa koristi se oznaka y .

Koncentracija je omjer neke veličine za određenu komponentu i volumena otopine. Koncentracija može biti masena, množinska i volumna: $\gamma_B(\text{gama}) = \frac{m_B}{V}$, $c_B = \frac{n_B}{V}$ i $\sigma_B(\text{sigma}) = \frac{V_B}{V}$.

Gustoća i masena koncentracija imaju iste jedinice, no gustoća je omjer mase cijele otopine i volumena te otopine, dok je masena koncentracija omjer mase otopljene tvari i volumena otopine. Volumna koncentracija razlikuje se od volumnog udjela zbog toga što je zbroj volumena sastojaka gotovo uvijek različit od volumena otopine.

Molalitet je omjer množine tvari i mase otapala: $b_B = \frac{n_B}{m_A}$. Za kvantitativno izražavanje sastava otopina najviše se koristi množinska koncentracija c_B , molalitet b_B i masena koncentracija γ_B .

Dodavanje otapala otopini naziva se razrijeđivanje otopine, a otparavanje dijela otapala iz otopine naziva se koncentriranje otopine. Kod razrijeđivanja se smanjuje koncentracija otopljene tvari, a kod koncentriranja se povećava koncentracija otopljene tvari, no masa otopljene tvari u oba slučaja ostaje ista.

Ukoliko su reaktanti ili produkti razrijeđene otopine prvo se njihov volumen pomoću gustoće preračuna u masu tvari, a potom se ulazi u kemijsku ekvivalenciju.

Obzirom na agregatno stanje otopljene tvari i otapala razlikujemo tri vrste tekućih otopina: otopine čvrstih tvari u tekućinama (natrijev klorid u vodi), otopine tekućina u tekućinama (etilni alkohol u vodi) i otopine plinova u tekućinama (klorovodik u vodi).

8.1. Otopine čvrstih tvari u tekućinama

Topljivost čvrstih tvari u određenom otapalu ovisi o prirodi tvari i prirodi otapala te o temperaturi otopine. Orijetacijski vrijedi pravilo da se neka tvar otapa u otapalu koje je kemijski slično toj tvari, pa se tako nepolarni kovalentni spojevi otapaju se u nepolarnim tekućinama, a polarni ionski spojevi u polarnim tekućinama.

Najraširenije otapalo je voda. Ona otapa polarne tvari zbog svog velikog električnog dipolnog momenta. Stavimo li ionski kristal neke soli u vodu, njegovi ioni na površini dolaze u dodir s dipolnim molekulama vode. Zbog elektrostatičkog polja oko iona dipolne molekule vode orijentiraju se tako da je prema kationu okrenut negativni dio dipola, a prema anionu pozitivni dio dipola. Tako dolazi do spajanja dipolne molekule vode s ionom, nastaje ion – dipol veza. Proces vezivanja molekula vode za ione naziva se hidratacija. Ukoliko je otapalo neka druga tvar proces se naziva solvatacija. Moguća otapala su tekući amonijak, vodikov peroksid, aceton, glicerin, metanol, etanol i druga.

Na taj način dipolna molekula vode djelomično neutralizira električni naboj iona čime se smanji elektrostatička privlačna sila između tog iona i suprotno nabijenih iona u kristalnoj rešetki. Ion jače oscilira i može doći u dodir s velikim brojem dipolnih molekula vode, one ga obavijaju i toliko neutraliziraju njegov naboj da je unutarnja energija osciliranja sposobna nadjačati električne privlačne sile u kristalnoj rešetki.

Prema Coulombovom zakonu sila privlačenja (F) između dva suprotna naboja (Q) na određenoj udaljenosti (r) u mediju određene dielektrične konstante (ϵ) jednaka je:

$$F = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot r^2}.$$

Ta sila je obrnuto razmjerna dielektričnoj konstanti, to jest sposobnosti medija da djelomično neutralizira naboje iona. Kako je dielektrična konstanta vode pri sobnoj temperaturi 80, a zraka 1, to će privlačna sila suprotno nabijenih iona obavijenih molekulama vode biti 80 puta manja od one u kristalnoj rešetki na zraku. Posljedica je da ioni s površine kristala mogu prelaziti u tekućinu, to jest kristal se otapa u vodi, odnosno ioni iz čvrste faze prelaze u tekuću.

Povećanjem koncentracije otopljenih iona u otopini povećava se i mogućnost prijelaza iona iz otopine natrag u kristalnu rešetku. Poslije određenog vremena nastupa stanje u kojem su obje brzine prijelaza jednake, to jest koliko iona iz kristalne rešetke prelazi u otopinu, isto toliko ih se vraća u kristalnu rešetku te prema tome dolazi do dinamičke ravnoteže između tvari u čvrstoj i tekućoj fazi. Tvar se više ne otapa, a otopina je zasićena.

Otapanje čvrstih tvari u tekućinama jako ovisi i o temperaturi. Zasićena otopina neke tvari pri određenoj temperaturi jest ona otopina koja se nalazi u ravnoteži s neotopljenom čvrstom tvari.

Koncentraciju tvari u zasićenoj otopini naziva se topljivošću (C_s) te tvari pri danoj temperaturi, a izražava se brojem grama tvari koja se može otopiti u 100 grama otapala. Otopina se naziva prezasićenom ukoliko sadrži više otopljene tvari no što odgovara zasićenoj otopini pri toj temperaturi.

Prilikom otapanja čvrste tvari u vodi zbivaju se dva procesa: razaranje kristalne rešetke i hidratacija oslobođenih kationa i aniona. Za razaranje kristalne rešetke potrebno je utrošiti određenu količinu energije, $+\Delta_r H$, a ta energija je po iznosu jednaka i po predznaku suprotna energiji kristalne rešetke, $\Delta_r H = -U_m$. Hidratacijom se oslobađa energija koja se naziva toplina hidratacije, $-\Delta_h H$.

Toplina je energija koja se prenosi kroz granicu sustava kao posljedica temperaturne razlike između sustava i njegovog okoliša. Entalpija, H , je funkcija stanja koja izražava sadržaj energije sustava, $H = U + p \cdot V$. Molna entalpija, H_m , ima jedinice $\frac{J}{mol}$, a specifična entalpija, h , jedinice $\frac{J}{kg}$. Entalpija se ne može mjeriti izravno, ali se može izračunati pomoću mjerljivih veličina stanja.

Porastom temperature topljivost može rasti ili smanjivati se, češće topljivost raste s porastom temperature. To ovisi o tome hoće li se otapanjem čvrste tvari, to jest razaranjem kristalne rešetke i hidratacijom, energija oslobađati ili se vezivati. Ukoliko se energija prilikom otapanja oslobađa onda se entalpija sustava smanjuje, $\Delta_s H = -$, a proces je egzoterman. Ako se energija prilikom otapanja veže onda se entalpija povećava, $\Delta_s H = +$, a proces je endoterman.

Le Chatelierov princip vrijedi za svako ravnotežno stanje i glasi: „Ako se promjene vanjski uvjeti sustava koji je bio u ravnoteži, kemijska ravnoteža se pomiče u smislu ponovnog uspostavljanja prvobitnih uvjeta.“ Poviši li se temperatura sustava čvrsta tvar – otopina koji se nalazi u ravnoteži pri određenoj temperaturi, čvrsta tvar će se otapati ako se prilikom otapanja čvrste tvari veže toplina i tako snižava povišenu temperaturu sustava. Dakle, uspostavljaju se uvjeti kakvi su bili na početku. U istom slučaju ako se prilikom otapanja čvrste tvari veže toplina čvrsta tvar će se izlučivati iz otopine kako bi se uspostavilo prvobitno stanje.

Promjenu topljivosti s promjenom temperature možemo grafički prikazati krivuljom topljivosti tako da u koordinatni sustav stavimo kao ordinatu topljivost soli, a kao apscisu temperaturu.

Poznavanje krivulje topljivosti soli omogućava očitavanje podataka o koncentraciji zasićene otopine pri određenoj temperaturi, masi kristalizirane tvari iz otopine određene koncentracije kada je ohlađena na određenu temperaturu, kao i o redosljedu kojim različite tvari kristaliziraju iz otopine uz određene reakcijske uvjete.

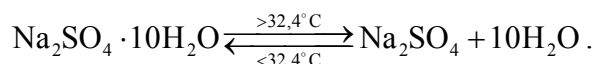
Kod kristalizacije, to jest na temperaturi prijelaza otopljene tvari iz tekuće u čvrstu fazu, često se događa da se ravnotežno stanje tekuće \rightleftharpoons čvrsto ne uspostavi trenutno. Ukoliko se hlađenje provodi mirno i polagano može se otopina ohladiti ispod temperature kristalizacije, a da se pri tom kristali ne izlučuju. No, ako ovu pothlađenu prezasićenu otopinu promiješamo ili u nju ubacimo neku kristalnu klicu odmah se počinju izlučivati kristali.

Pri prijelazu iz tekuće u čvrstu fazu najprije nastaju vrlo sitni kristalići, takozvane kristalne klice, koji su centri kristalizacije. Zbog vrlo velike površine tih kristalnih klica one se vrlo dobro otapaju i zbog toga se u zasićenim otopinama teško stvaraju kristalne klice što dovodi do nastajanja prezasićene, pothlađene otopine. Površina tvari jako raste sa stupnjem razdjeljenja te tvari.

Čvrsta faza na početku je sitnokristalna, a potom dužim stajanjem u zasićenoj otopini prelazi u stabilniju krupnokristalnu fazu. To je u skladu s Ostwaldovim pravilom o stupnjevitom prijelazu koje glasi: “Kemijski sustav koji se javlja u više energijskih stanja ne prelazi gubitkom energije izravno, već postupno, u stanje najniže energije.”

Pri kristalizaciji može doći uz stanovite uvjete i do promjene sastava čvrste faze. To je čest slučaj kod hidratiziranih soli. Topljivost soli $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ iznad temperature $32,4 \text{ }^\circ\text{C}$ veća je od topljivosti bezvodnog Na_2SO_4 . Ispod temperature $32,4 \text{ }^\circ\text{C}$ veća je topljivost bezvodnog Na_2SO_4 .

Kod temperature $32,4 \text{ }^\circ\text{C}$ stabilne su obje čvrste faze, a ta temperatura naziva se temperaturom prijelaza:



8.2. Otopine tekućina u tekućinama

Pri otapanju tekućina u tekućinama razlikujemo tri slučaja:

- 1) tekućine se potpuno miješaju (alkohol i voda),
- 2) tekućine se ne miješaju (nitrobenzen i voda),
- 3) tekućine se djelomično miješaju (eter i voda).

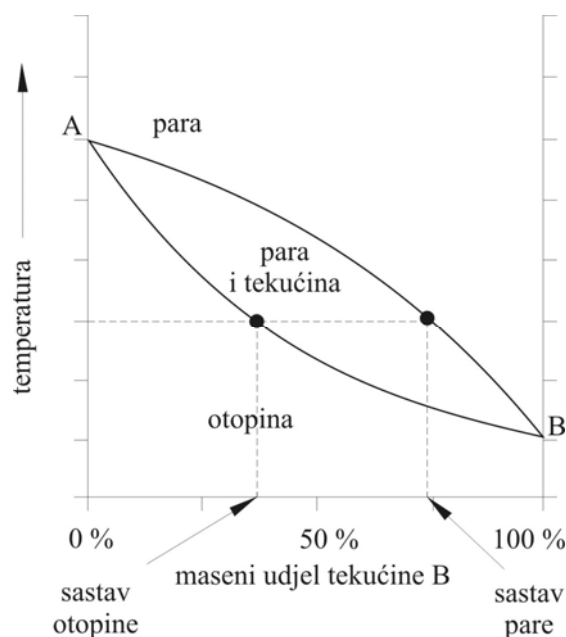
Kada se tekućine potpuno miješaju postoji samo jedna tekuća faza s dvije ili više komponenti. Ohladimo li takvu otopine ispod temperature očvršćavanja može nastati jedinstvena čvrsta otopina, smjesa čistih čvrstih komponenata ili smjesa dviju ili više zasićenih čvrstih otopina.

Para koja je u ravnoteži s otopinom gdje se tekućine potpuno miješaju sadrži obje komponente, ali je sastav pare uvijek drugačiji od sastava otopine. Hlapljivija tekućina lakše prelazi u plinovito stanje, pa plinovita faza sadrži više hlapljivije komponente nego tekuća faza.

Vrelišta otopina dviju tekućina ovise o sastavu otopina. Postoje pri tom tri mogućnosti: vrelišta svih otopina se mogu nalaziti između vrelišta čistih tekućina, vrelišta otopina određenog sastava nalaze se iznad vrelišta čistih tekućina, vrelišta otopina određenog sastava nalaze se ispod vrelišta čistih tekućina.

Grafički prikaz odnosa između sastava otopine i odgovarajućih vrelišta i sastava pare koja je u ravnoteži s otopinom koja vrije naziva se dijagram stanja. Na apscisi je sastav otopina, a na ordinati temperature. Na slici 22 prikazan je dijagram stanja binarne otopine kojoj vrelišta leže između vrelišta čistih tekućina.

Razdvajanje pojedinih komponenti otopina tekućina koje se potpuno miješaju može se provoditi frakcijskom destilacijom. Smjese konstantnog vrelišta i sastava u otopinama koje se ne mogu razdvojiti frakcijskom destilacijom nazivaju se azeotropne smjese ili azeotropi. Azeotropna smjesa HNO_3 i H_2O je na temperature $121\text{ }^\circ\text{C}$ i pri masenom udjelu nitratne kiseline od 68,2 %.



Slika 22: Dijagram stanja otopine kojoj vrelišta leže između vrelišta čistih tekućina.

Tekućine se djelomično miješaju ukoliko u određenom koncentracijskom intervalu stvaraju homogenu otopinu, a izvan tog područja nastaju dva sloja tekućina. Jedan sloj je zasićena otopina komponente X u komponenti Y, a drugi sloj je zasićena otopina komponente Y u komponenti X.

Kada se tekućine ne miješaju otopina ima dva sloja. Gornji sloj je tekućina manje gustoće dok je donji sloj tekućina veće gustoće. Vrelište otopine tekućina koje se ne miješaju niže je od vrelišta najhlapljivije komponente. Na taj način moguće je destilirati tekućine visokog vrelišta pomoću para tekućine nižeg vrelišta. To se koristi u organskoj kemiji za pročišćavanje slabo hlapljivih tekućina destilacijom s vodenom parom.

Difuzija je spontano prodiranje molekula iz jedne sredine u drugu kroz dodirne površine. Ukoliko se na otopinu veće koncentracije oprezno nalije otopina manje koncentracije nastaju dva odvojena sloja. Nakon nekoliko dana donji sloj se diže prema gore, a nakon nekoliko mjeseci koncentracije se potpuno izjednače.

Difuzija nastaje zato što te dvije otopine različitih koncentracija nisu u ravnoteži. Molekule otopljene tvari difundiraju iz koncentriranije otopine u razrijeđeniju, a molekule otapala difundiraju iz razrijeđenije otopine u koncentriraniju otopinu. Kada se koncentracije izjednače, sustav je u dinamičkoj ravnoteži.

Brzina difuzije ovisi o molnoj masi difundirajućih čestica. Što je molna masa manja difuzija je brža. Brzina difuzije raste porastom temperature, a smanjuje se porastom viskoznosti otopine.

Odiyelimo li dvije otopine različitih koncentracija membranom koja propušta samo molekule otapala, polupropusnom membranom, difundirat će samo otapalo i to dok se koncentracije ne izjednače.

Proces difuzije otapala kroz polupropusnu membranu iz otopine niže koncentracije u otopinu više koncentracije naziva se osmoza. Osmoza je vrlo važna za funkcioniranje životinjskih i biljnih stanica.

8.3. Otopine elektrolita

Pojava provođenja električne struje kroz taljevine i vodene otopine soli otkrivena je u 19. stoljeću. Zaslužni za to otkriće su Davy, Faraday i Berzelius. *Ioni* na grčkom jeziku znači *oni koji putuju*.

Tvari koje provode električnu struju ionima kada su otopljene u vodi ili rastaljene nazivamo elektrolitima, a sve ostale tvari neelektrolitima. Otopine elektrolita provode ne samo istosmjernu, već i izmjeničnu struju.

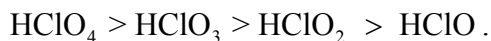
Prema teoriji elektrolitske disocijacije, koju je predložio S. Arrhenius, otapanjem u vodi elektroliti disociraju na ione. Mnogi elektroliti otapaju se i u drugim otapalima, a nastale otopine također provode struju ukoliko je otapalo polarna tekućina. Primjeri za takva otapala su tekući amonijak, metanol, vodikov peroksid i etanol. Pri otapanju elektrolita u drugim otapalima odvijaju se slični procesi onima pri otapanju u vodi.

Razlikujemo dvije vrste elektrolita: jake i slabe. Jaki elektroliti potpuno disociraju i dobro provode električnu struju, a slabi elektroliti ne disociraju potpuno i slabo provode električnu struju. Jaki elektroliti nazivaju se pravim elektrolitima, a slabi elektroliti potencijalnim elektrolitima.

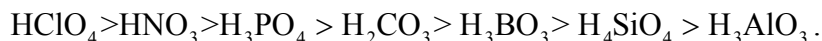
Jaki elektroliti sadrže stabilnu ionsku vezu koja ne može prijeći u kovalentnu vezu. Slabi elektroliti su kovalentni spojevi s parcijalnim ionskim karakterom i slabo disociraju u vodi, na primjer H_2S , HCN , CH_3COOH .

No, postoje i kovalentni spojevi koji u vodi disociraju na ione, primjeri su HCl, H_3PO_4 , HNO_3 i H_2SO_4 . Kod ovih kiselina prekida se u molekuli ona veza koja ima najpolarniji karakter, a to je veza O – H, a ne veza N – O, S – O ili P – O. Tako nastaju ioni H^+ i anioni kiselina.

Stupanj disocijacije, odnosno jakost kiseline, ovisi o jakosti O – H veze. Što je veza slabija kiselina je jača. Što je pozitivni naboj centralnog atoma veći, veća je odbojna sila između njega i protona te se proton lakše odvaja, a kiselina je jača. Što je elektronegativnost centralnog atoma veća i što je na njega vezano više kisikovih atoma, kiselina je jača. Jakost kiselina opada u nizu:



Jakost kiselina također opada i u nizu:



Kod metala elektronegativnosti niže od 1,7 prekida se veza između metala i OH grupe te nastaje hidroksid ion. Ti spojevi su lužine.

Amfoterne tvari su one tvari koje se otapaju i u kiselinama i u lužinama. Amfoterni elektroliti, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, mogu u vodenim otopinama sadržavati i H^+ i OH^- ione. Elektronegativnost njihovih centralnih atoma je manja od onih u kiselinama, a veća od onih u lužinama i iznosi približno 1,7.

H^+ je nestabilan i u vodenim otopinama se nalazi kao H_3O^+ , hidronijev ion.

Jake kiseline su: $HClO_4$, HNO_3 , HCl, H_2SO_4 ;

slabe kiseline su: H_3PO_4 , HF, $H_2C_2O_4$, CH_3COOH , H_2SO_3 ;

vrlo slabe kiseline su: H_2S , HCN, H_3BO_3 .

Jake lužine su: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$;

slabe lužine su: NH_4OH , $Pb(OH)_2$; $Fe(OH)_3$, $Pb(OH)_4$.

Otopine za koje vrijedi Raoultov zakon nazivaju se idealne otopine. Raoultov zakon glasi: „Parcijalni tlak pare otapala nad razrijeđenom otopinom razmjernan je molnom udjelu otapala u otopini“, $p_A = p_A^0 \cdot x_A$.

Zbog smanjenja parcijalnog tlaka para otapala nad otopinom u odnosu na parcijalni tlak čistog otapala dolazi do sniženja ledišta i povišenja vrelišta otopine u odnosu na čisto otapalo.

8.4. Koloidne otopine

Faza se definira kao homogeni dio nekog sustava koji je odijeljen od ostalih dijelova fizičkom granicom. Ukoliko je jedna ili više faza fino razdijeljeno u drugoj fazi takav sustav nazivamo disperznim sustavom.

Faza koja je je fino razdijeljena naziva se disperzna faza, a faza u kojoj se nalazi disperzna faza jest disperzno sredstvo. Disperzna faza kao i disperzno sredstvo mogu biti čvrsti, tekući ili plinoviti.

Prema stupnju razdjeljenja disperzne faze razlikujemo tri disperzna sustava: grubo disperzni s veličinom čestica iznad 100 nm, koloidno disperzni i molekularno disperzni to jest otopine s veličinom čestica ispod 1 nm.

Najčešći koloidno disperzni sustav jest onaj kod kojeg je voda disperzno sredstvo i naziva se koloidna otopina. Pri tom je veličina čestica disperzne faze koloidne otopine između 1 i 100 nm. Takve čestice nazivaju se koloidnim česticama.

Koloidne otopine otkrio je škotski kemičar Thomas Graham. On je opazio da neke tvari kao želatina, bjelanjak ili škrob mnogo sporije difundiraju u otopini i ne prolaze kroz opne vrlo finih pora. Nasuprot njima otopina šećera, soli, većine kiselina i baza, lako prolazi kroz iste opne. Odvajanje tvari pomoću opni vrlo finih pora naziva se dijaliza, a uređaj dijalizator.

Koloidne tvari ne dijaliziraju, ne kristaliziraju i pokazuju Faraday – Tyndallov efekt, to jest koloidne čestice rasipaju zraku svjetlosti u svim smjerovima. Koloidne otopine posjeduju prilično veliku površinsku energiju.

Postoje dvije vrste koloida: hidrofobni koloidi, solovi, koji se ne obavijaju molekulama vode i hidrofilni koloidi koji su obavijeni molekulama vode, gelovi.

Koloidna kemija se primjenjuje pri koncentriranju rude flotacijom, za čišćenje otpadnih voda, u industriji boja i pigmentata, gume, stakla i porculana.

8.5. Otopine plinova u tekućinama

Različite tekućine, uz iste uvjete, otapaju različite količine istog plina. Količina otopljenog plina u određenoj količini tekućine ovisi o prirodi plina koji je u dodiru s tekućinom te njegovoj temperaturi i tlaku.

Utjecaj prirode plina očituje se u tome da su plinovi koji kemijski ne reagiraju s tekućinom u toj tekućini slabo topljivi. U vodi su slabo topljivi H_2 , O_2 , N_2 i CO . No NH_3 , HCl , H_2S , SO_2 i CO_2 jako su topljivi u vodi jer s njom kemijski reagiraju.

Što je viša temperatura tekućine to se manja količina plina u njoj otapa.

Odnos između količine otopljenog plina i njegovog tlaka iznad tekućine izražava Henryjev zakon. On glasi: „Količina plina otopljenog u tekućini pri određenoj temperaturi upravo je razmjerna parcijalnom tlaku tog plina iznad te tekućine.“ Henryjev zakon vrijedi samo za slabo topljive plinove pri niskim parcijalnim tlakovima.

Ukoliko povišimo tlak plina nad otopinom na dvostruku vrijednost, dvostruko će porasti i koncentracija plina u otopini. Molni udjel plina u otopini (x) razmjernan je parcijalnom tlaku (p) tog plina nad otopinom: $x = K_x \cdot p$.

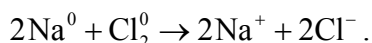
Provođenjem struje stranog plina kroz otopinu moguće je iz otopine istjerati u njoj otopljeni plin jer se neprestano smanjuje parcijalni tlak otopljenog plina i on izlazi iz tekućine. Taj postupak primjenjuje se za uklanjanje kisika iz otopina uvođenjem dušika u otopinu.

9. Kemijske reakcije

Sve kemijske reakcije anorganske kemije mogu se podijeliti u tri skupine:

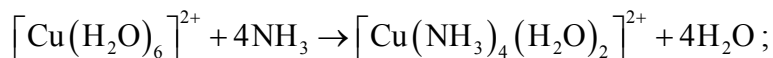
- 1) redukcijско - oksidacijske reakcije, mijenja se oksidacijski broj reaktanata;
- 2) kompleksne reakcije, mijenjaju se ligandi odnosno koordinacijski broj reaktanata;
- 3) reakcije disocijacije i asocijacije molekula, atoma i iona.

Primjer redoks reakcije je:

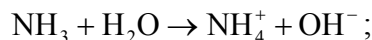


Kompleksne reakcije dijele se na:

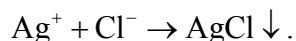
- a) kompleksne reakcije u užem smislu gdje dolazi do reakcije nastajanja i raspada kompleksa te izmjene liganada



- b) protolitičke reakcije kod kojih dolazi do prijenosa protona,



- c) te na reakcije taloženja i otapanja,



Primjer reakcije disocijacije i asocijacije je:



Kemijska reakcija najčešće je ukupna reakcija sastavljena iz cijelog niza pojedinačnih reakcija. Kemijske reakcije prikazujemo kemijskim jednadžbama koje trebaju što vjernije prikazati stvarnu reakciju.

9.1. Redoks reakcije

Kemijske reakcije pri kojima se mijenja oksidacijski broj reaktanata nazivamo redukcijско - oksidacijske reakcije ili skraćeno redoks reakcije. Kemijske spojeve elemenata s kisikom još je A. L. Lavoisier nazvao oksidima, a kemijsku reakciju spajanja s kisikom nazvao je oksidacijom.

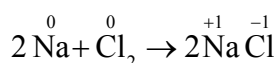
Do promjene oksidacijskog broja dolazi kad atom prima ili otpušta elektrone. Kako elektron nosi negativni jedinični naboj, to se za svaki otpušteni elektron poveća oksidacijski broj za 1, a za svaki primljeni elektron smanji se oksidacijski broj za 1.

Reakcija pri kojoj dolazi do otpuštanja elektrona s nekog atoma, molekule ili iona naziva se oksidacija. Reakcija u kojoj atom prima elektron naziva se redukcija. U reakciji oksidacije atomu se povećava oksidacijski broj i atom se naziva redukcijsko sredstvo. U reakciji redukcije atomu se smanjuje oksidacijski broj i atom se naziva oksidacijsko sredstvo.

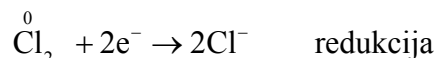
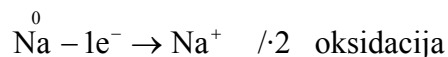
Svaki proces oksidacije simultano prati i proces redukcije. U svakoj redoks reakciji jedan od reaktanata povećava, a drugi istovremeno smanjuje svoj oksidacijski broj. Tijekom redoks reakcije nikada ne nastaju slobodni elektroni jer sve elektrone koje otpusti redukcijsko sredstvo prima oksidacijsko sredstvo.

Jednadžbe oksidacije i redukcije moraju se tako postaviti da broj elektrona što ih daje redukcijsko sredstvo bude jednak broju elektrona što ih prima oksidacijsko sredstvo.

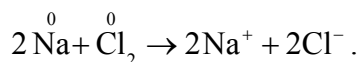
Primjer je redoks reakcija:



pri uravnoteženju najprije treba odrediti oksidacijske brojeve atoma koji sudjeluju u reakciji, a potom se jednadžba piše parcijalno:



Kako bi se ispunio uvjet da broj elektrona što ih daje redukcijsko sredstvo bude jednak broju elektrona što ih prima oksidacijsko sredstvo pomnože se parcijalne jednadžbe tako da bude jednak broj elektrona u obje jednadžbe. Zatim zbrojimo parcijalne jednadžbe pri čemu se elektroni ponište, a potom parcijalne jednadžbe pišemo u obliku jedne jednadžbe:

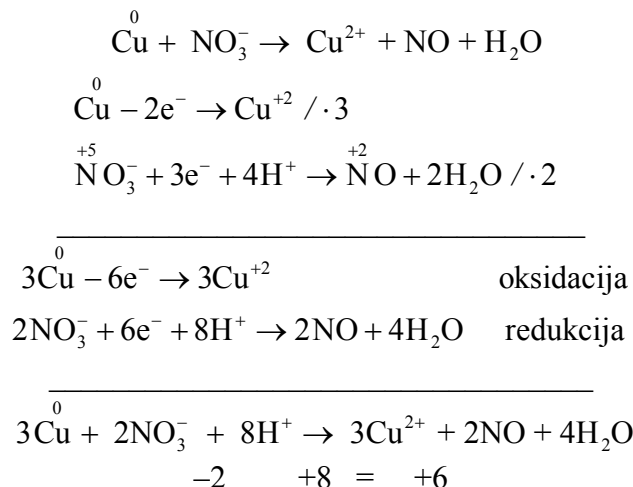


Redoks reakcije mogu se odvijati u kiselom i lužnatom mediju.

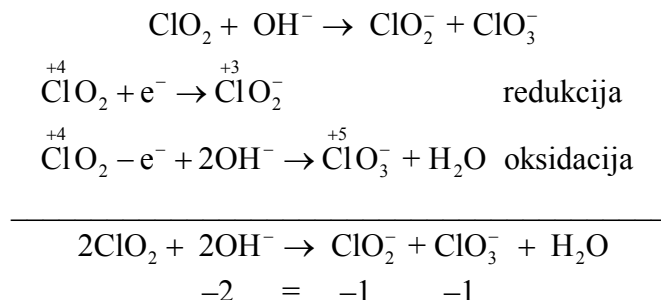
Za uravnoteženje redoks reakcije u kiselom mediju treba:

- 1) napisati parcijalne jednadžbe,
- 2) odrediti oksidacijske brojeve svih atoma,
- 3) odrediti prijelaz elektrona,
- 4) izjednačiti atomno lijevu i desnu stranu jednadžbe, a višak O ili H uravnotežiti pomoću H_2O i H^+ . Višak kisika uklanja se dodatkom dvostruko više H^+ na toj strani jednadžbe i toliko molekula vode na suprotnoj strani jednadžbe,
- 5) pomnožiti jednadžbe koeficijentom kako bi broj elektrona u obje jednadžbe bio jednak,
- 6) zbrojiti parcijalne jednadžbe i napisati ih u obliku jedne jednadžbe,
- 7) izvršiti kontrolu umnožaka naboja iona lijevo i desno.

Primjer redoksa u kiselom mediju pri čemu je Cu je redukcijsko sredstvo, a NO_3^- oksidacijsko sredstvo:

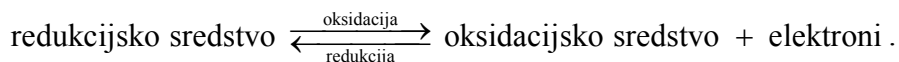


Uravnoteženje redoks reakcije u lužnatom mediju izvodi se na isti način kao kod kiselog medija osim što četvrti korak za lužnati medij glasi: „Izjednačiti atomno lijevu i desnu stranu, a višak kisika ili vodika ukloniti s H_2O i OH^- . Višak kisika uklanja se tako da se na strani gdje postoji višak kisika dodaje toliko molekula H_2O koliko je atoma kisika u suvišku. Kao posljedica nastaje dvostruko više iona OH^- s druge strane jednadžbe“. Primer redoksa u lužnatom mediju je:

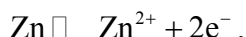


Ukoliko je samo jedan reaktant, kao u prethodnom primjeru, on je ujedno i oksidacijsko i redukcijsko sredstvo.

Redoks reakcija može se općenito prikazati:



Niži i viši oksidacijski stupanj sudionika u redoks reakciji nazivamo redoks par, primjer je:



Što je veći afinitet za elektrone oksidiranog oblika redoks sustava to je ta tvar jače oksidacijsko sredstvo. Poznata oksidacijska sredstva su $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$, $\overset{+6}{\text{MnO}_4^{2-}}$, $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$, $\overset{+7}{\text{CrO}_4^{2-}}$, $\overset{+6}{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $\overset{+5}{\text{BiO}_3^-}$, $\overset{+5}{\text{IO}_3^-}$, $\overset{+5}{\text{ClO}_3^-}$, Co^{3+} , $\overset{-1}{\text{H}_2\text{O}_2}$ te vruće koncentrirane kiseline $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ i $\overset{+7}{\text{HClO}_4}$.

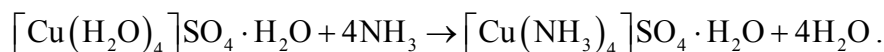
Što je manji afinitet za elektrone reduciranog oblika redoks sustava tvar je jače redukcijsko sredstvo. Poznata redukcijska sredstva su: Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{2+} , SO_2 , SO_3^{2-} , H_2S .

Moć oksidacije odnosno redukcije neke tvari ovisi uz koncentraciju reaktanata i o pH otopine.

9.2. Kompleksne reakcije

Kompleksne reakcije u užem smislu su takve reakcije kod kojih nastaju, mijenjaju se ili se raspadaju kompleksni spojevi. Samo otapanje elektrolita u vodi kompleksna je reakcija jer hidratizacijom nastaju akva kompleksni ioni.

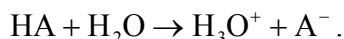
Sve reakcije između iona u otopini kompleksne su reakcije jer dolazi do izmjene liganada. Takve se reakcije nazivaju reakcijama supstitucije, primjer je:



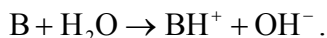
Hoće li doći do reakcije supstitucije ovisi o jakosti veze, to jest o stabilnosti pojedinih kompleksnih spojeva.

Protolitičke reakcije su reakcije kod kojih dolazi do prijenosa protona. Prema Arrheniusovoj teoriji, predloženoj još krajem 19. stoljeća, kiseline su tvari koje u vodenoj otopini otcijepljuju proton. Proton prelazi na molekulu vode i tako nastaje nositelj kiselog svojstva, hidronijev ion, H_3O^+ .

Nastajanje hidronijevog iona reakcijom bilo koje kiseline HA i vode općenito se prikazuje jednadžbom:



Baze su spojevi koji disocijacijom u vodenim otopinama daju slobodne hidroksidne ione, a same vežu proton na sebe:

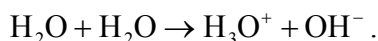


Prema teoriji protona danskog kemičara J. N. Brönsteda kiselina je tvar koja daje proton, proton-donor, a baza je tvar koja prima proton, proton-akceptor. Baze su one molekule koje nastaju otcijepljenjem protona od kiseline. Zato Brönsted daje jednostavan odnos između kiseline i baze:



Svaka kiselina ima odgovarajuću konjugiranu bazu i obrnuto. Što je kiselina jača to je slabija njezina konjugirana baza i obrnuto. Tako je HCl jaka kiselina, pa je prema tome Cl^- vrlo slaba baza. HCN je vrlo slaba kiselina pa je CN^- jaka baza.

Voda djeluje kao slaba kiselina i kao slaba baza:



Ion OH^- je jaka baza, pa je voda vrlo slaba kiselina. Voda je i vrlo slaba baza jer je H_3O^+ jaka kiselina.

Prema broju protona kiseline mogu biti monoprotone kao HCl , diprotone kao H_2SO_4 ili poliprotone kao H_3PO_4 . Kiseline su elektrofilne čestice, a baze su nukleofilne čestice.

Dodajemo li otopini neke jake kiseline otopinu jake baze kiselost otopine opada jer hidroksid ioni iz baze vežu vodikove ione iz kiseline. Kada se na taj način u otopini snizi koncentracija iona H_3O^+ na $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, to jest na koncentraciju koju ima čista voda, otopina postane neutralna. Zato reakciju spajanja kiseline i lužine nazivamo neutralizacija. Produkti neutralizacije su sol i voda, a pri neutralizaciji ne dolazi do promjene oksidacijskog broja reaktanata i produkata.

Voda ionizira na jednaki broj iona H^+ i OH^- . Kod temperature $25\text{ }^\circ\text{C}$ ta koncentracija iznosi:

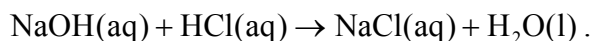
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}.$$

Ukoliko je koncentracija iona H^+ veća od $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ otopina je kisela, a ako je koncentracija iona OH^- veća od $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ otopina je lužnata.

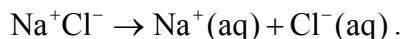
Kako se koncentracija vodikovih iona ne bi izražavala potencijama uvedeni su pojmovi pH i pOH. Po definiciji pH je negativni logaritam koncentracije iona H^+ , $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, a $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Za neutralni medij $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

Prema tome pH vodenih otopina može imati sve vrijednosti između 0 i 14. Kada je $\text{pH} = 7$ otopina je neutralna, kada je $\text{pH} < 7$ otopina je kisela, a kada je $\text{pH} > 7$ otopina je lužnata.

Svakom neutralizacijom nastane otopina soli u vodi:



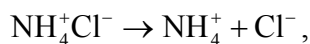
Tu je riječ o neutralizaciji jake kiseline jakom bazom. Otapanjem nastale soli, NaCl , dolazi u vodi do disocijacije na ione Na^+ i Cl^- :



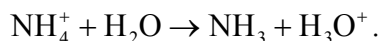
Ion Na^+ kao konjugirana slaba kiselina jake baze NaOH ne reagira s vodom kao vrlo slabom bazom. Isto tako ni ion Cl^- kao vrlo slaba konjugirana baza jake kiseline HCl ne reagira s vodom kao vrlo slabom kiselinom. Zato je otopina NaCl neutralna, kao i otopina svake druge soli jake kiseline i jake baze.

Međutim, otopi li se u vodi sol slabe kiseline i jake baze ili sol slabe baze i jake kiseline otopina će reagirati lužnato odnosno kiselo.

Otapanjem u vodi soli slabe baze i jake kiseline poput NH_4Cl , dolazi do disocijacije:

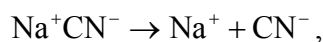


ion NH_4^+ kao konjugirana kiselina amonijaka kao slabe baze jača je kiselina od molekule vode. Zato molekula vode prima proton od iona NH_4^+ i nastaje hidronijev ion:

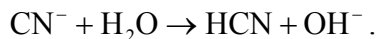


Kako je Cl^- kao konjugirana baza jake kiseline HCl vrlo slaba baza ne reagira s vodom, to jest ne dolazi do izmjene protona s vrlo slabom kiselinom vodom. Dakle, otopina NH_4Cl reagira kiselo.

Otapanjem u vodi soli slabe kiseline i jake baze poput NaCN , dolazi do disocijacije:



ion CN^- kao konjugirana baza vrlo slabe kiseline HCN jaka je baza i prima proton od molekule vode pri čemu se oslobađa hidroksid ion:



Kako je Na^+ kao vrlo slaba konjugirana kiselina jake baze NaOH ne reagira s vodom. Otopina NaCN reagira lužnato.

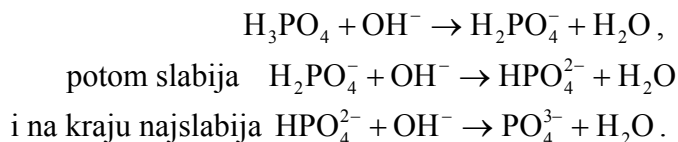
Reakciju između soli slabih baza i jakih kiselina, odnosno soli slabih kiselina i jakih baza, s vodom pri čemu ponovno djelomično nastaju kiselina i baza nazivamo hidroliza.

Hidroliza je suprotan proces od neutralizacije. Kod hidrolize također ne dolazi do promjene oksidacijskih brojeva reaktanata i produkata.

Kod di ili poliprotonskih kiselina nalazi se u ravnoteži više iona:



Jakost tih kiselina H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} je sve manja jer se proton sve teže odcjepljuje od sve negativnije čestice. Neutralizacija takve poliprotonske kiseline je postupna, to jest svaka se kiselina neutralizira, a najprije najjača:



Nakon svake neutralizacije s NaOH u otopini se nalazi odgovarajuća sol: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 . Kako soli NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 disocijacijom u vodi

stvaraju kiseline H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} nazivaju se kiselim solima. Takve su soli primjerice NaHSO_4 i KHCO_3 . Kisele soli mogu u vodenim otopinama reagirati i bazično, ovisno o tome je li anion kisele soli jača ili slabija kiselina. Vodena otopina NaHSO_4 reagira kiselo, dok vodena otopina NaHCO_3 reagira slabo bazično.

Otopine koje sadrže slabu kiselinu i njoj odgovarajuću sol, odnosno slabu bazu i njoj odgovarajuću sol, nazivamo tamponskim ili pufer otopinama. One imaju svojstvo da neznatno mijenjaju svoj pH uvođenjem jake baze, odnosno jake kiseline, u otopinu.

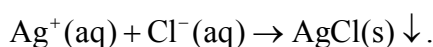
Pufer otopine važne su za reakcije koje se moraju odvijati u otopinama pri konstantnom pH.

Na primjer, unesemo li 1 cm^3 otopine NaOH koncentracije $c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ u 100 cm^3 pufer otopine $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ koncentracije $c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, pH ove otopine promijeni se s 4,74 na 4,75. Istovremeno, 1 cm^3 otopine NaOH iste koncentracije u 100 cm^3 čiste vode mijenja pH sa 7 na 12.

G. N. Lewis predložio je mnogo općenitiju definiciju kiseline i baze koja glasi: „Baza je tvar koja posjeduje slobodan elektronski par, a kiselina je tvar koja zbog nedostatka elektrona može vezati taj slobodni elektronski par.“ Kiselina uopće ne mora imati proton. Primjerice BF_3 je kiselina jer reagira s NH_3 kao bazom i jer se na slobodni elektronski par dušika veže borov atom kojem nedostaje elektronski par.

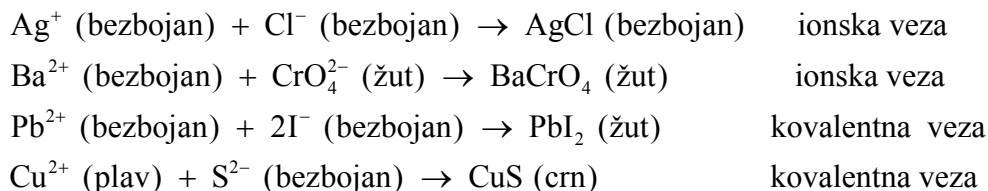
Švicarski kemičar Schwarzenbach dopunio je Lewisovu interpretaciju kiseline i ustvrdio da je kiselina svaka koordinacijski nezasićena molekularna vrsta (molekula ili ion) koja zbog toga ima sklonost povezivanja s ligandom (elektron-donorom), to jest bazom.

Reakcije taloženja i otapanja; taloženje se događa kada su u otopini ioni teško topljive tvari u većoj koncentraciji nego što je, uz dane uvjete, topljivost te tvari. Stvaranje čvrstog AgCl , to jest reakcija taloženja AgCl odvija se prema reakciji:



Taloženje se odvija ugrađivanjem kationa i aniona u kristalnu rešetku soli čime se postiže stabilniji sustav niže energije.

Ako se u kristalnoj rešetki nalaze anioni koji se lako polariziraju dolazi do transformacije ionske veze u djelomično kovalentnu vezu što najčešće uzrokuje promjenu boje tvari.



Talozi u kojima je veza između iona ili atoma pretežno kovalentne prirode najčešće su vrlo teško topljivi jer dipolne molekule vode tada mogu imati znatno manji utjecaj na odvajanje atoma nego kod taloga čiji su ioni povezani čisto ionskom vezom.

9.3. Brzina kemijske reakcije

Brzina reakcije je brzina prirasta koncentracije produkata. Kemijske reakcije odvijaju se različitim brzinom. Brzina kemijske reakcije ovisi o broju uspješnih sudara reagirajućih čestica u jedinici vremena.

Samo one čestice koje imaju energiju jednaku ili veću od energije aktiviranja mogu reagirati sudarom. Sudar molekula uspješan je samo ako se one sudare reaktivnim dijelom molekule. Utjecaj prostorne građe molekula na uspješnost sudara naziva se prostornim ili steričkim faktorom.

Prema broju faza reaktanata razlikujemo homogene i heterogene reakcije. Homogena reakcija je ona koja se odvija u homogenom, to jest jednofaznom sustavu. To su reakcije u plinovitom stanju i reakcije u otopinama. Heterogena reakcija je ona koja se odvija na granici faza.

Glavni čimbenici koji utječu na brzinu kemijske reakcije su: priroda reaktanata, koncentracija reaktanata, površina čvrstih reaktanata, temperatura, katalizatori i zračenje.

Utjecaj prirode reaktanata ogleda se u tome da su jednostavne reakcije između iona vrlo brze, dok su složene, taložne i heterogene reakcije najčešće spore.

Utjecaj koncentracije reaktanata definiran je Guldberg – Waageovim zakonom o djelovanju masa koji glasi: „Brzina kemijske reakcije razmjerna je aktivnim masama reagirajućih tvari.“ Pod aktivnom masom podrazumijeva se koncentracija onih reaktanata koji određuju brzinu reakcije.

Brzina reakcije $A + B \rightarrow C + D$ u nekom vremenu njezina napredovanja razmjerna je koncentraciji A i B u tom vremenu:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B].$$

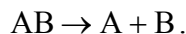
Izrazi u uglatim zagradama označavaju molne koncentracije u određenom trenutku, a ne ravnotežne molne koncentracije, dok je k konstanta brzine reakcije i ima vrijednost koja je karakteristična za tu reakciju pri određenoj temperaturi. Ako tvari imaju veliku sklonost reagiranju konstanta brzine reakcije je velika.

Općenito, reagira li istodobno m molekula tvari A s n molekula tvari B stvarajući pri tom produkt tvar C, brzina promjene koncentracije reaktanata je:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n.$$

Zbroj eksponenata $m + n$ naziva se red ukupne reakcije, m je red reakcije u odnosu na A, a n je red reakcije u odnosu na B. Red osnovne reakcije je molekularnost reakcije. Složenije reakcije zbivaju se u nizu osnovnih reakcija.

Kemijsku reakciju u kojoj sudjeluje samo jedan reaktant, to jest samo jedna molekula nazivamo unimolekulna reakcija:

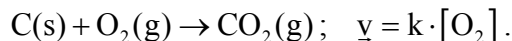


Brzina promjene koncentracije reaktanta je:

$$v = k \cdot [AB].$$

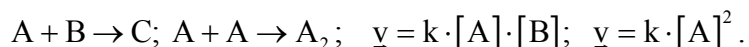
Reakcija je prvog reda kada je brzina promjene koncentracije produkata razmjerna koncentraciji jednog reaktanta. No, reakcija prvog reda nije obavezno i unimolekulna reakcija.

Bimolekulna reakcija, a reakcija prvog reda je:

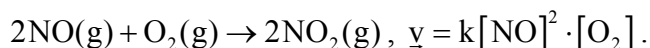


U izraz za brzinu kemijske reakcije ulaze samo one tvari čije se koncentracije mogu mijenjati, a to su plinovi i otopljene tvari.

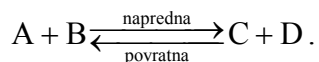
Kemijske reakcije pri kojima reagiraju dvije molekule, bilo od jednog ili dva reaktanta, nazivaju se bimolekulnim reakcijama.



Trimolekulne reakcije vrlo su rijetke jer je vjerojatnost uspješnog sudara više od dvije molekule vrlo mala. Primjer trimolekulne reakcije je:



Brzina reakcije s vremenom opada što je uvjetovano smanjenjem koncentracije reaktanata. Uz to, mali broj reakcija teče samo jednosmjerno ili ireverzibilno, to jest s lijeve na desnu stranu. Većina reakcija su povratne ili reverzibilne, te kod njih nastali produkti također reagiraju dajući ponovo reaktante. Općenito reverzibilna reakcija se prikazuje:



Brzina reverzibilne reakcije jednaka je razlici brzina napredne i povratne reakcije:

$$v = v_{\text{napredna}} - v_{\text{povratna}}.$$

U trenutku kada se brzine izjednače uspostavlja se dinamička ravnoteža između reaktanata i produkata kemijske reakcije, to jest reakcija se „zaustavlja“; $v_{\text{napredna}} = v_{\text{povratna}}$.

Utjecaj površine ogleđa se u tome što reaktanti mogu međusobno reagirati jedino ako su u dodiru. Što je veća dodirna površina to je mogućnost reagiranja veća, a time je veća i brzina reakcije. Otapanjem reaktanata u pogodnim otapalima maksimalno se poveća površina reaktanata. Zato su reakcije u otopinama mnogo brže no reakcije kada su reaktanti u čvrstom stanju. Heterogene reakcije su polagane zbog utjecaja površine reaktanata na brzinu kemijske reakcije.

S porastom temperature raste broj sudara između molekula, pa raste i brzina kemijske reakcije. Dovođenjem energije znatno raste broj aktiviranih molekula, a time i broj uspješnih sudara. Reakcije koje trebaju veliku energiju aktiviranja ne mogu biti brze reakcije. Brza reakcija je ona kod koje je 50 % završeno u 10 sekundi ili kraće.

Energija koja je jednaka razlici potencijalnih energija početnog i konačnog stanja oslobađa se iz sustava i to najčešće kao toplina reakcije. Ako je napredna reakcija egzotermna povratna reakcija bit će endotermna.

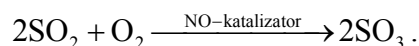
Brzinu kemijske reakcije tumači teorija prijelaznog stanja ili aktiviranog kompleksa, a prema njoj brzinu reakcije određuje brzina raspada aktiviranog kompleksa.

Konstanta brzine reakcije, a prema tome i brzina kemijske reakcije prema S. Arrheniusu, eksponencijalno raste s porastom temperature.

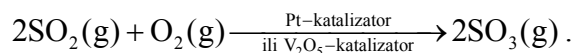
$$\log k = A - \frac{B}{T}; k = A' \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju određenu kemijsku reakciju, a pojava ubrzavanja kemijske reakcije naziva se kataliza. Postoje tvari koje koče kemijsku reakciju, to su negativni katalizatori ili inhibitori. Razlikujemo dvije vrste katalitičkih reakcija: homogenu katalizu i heterogenu katalizu.

Homogena kataliza odvija se kada je katalizator molekulno dispergirana u reakcijskom sustavu. Primjer je reakcija kod dobivanja sulfatne kiseline postupkom u olovnom komorama koja se odvija u plinskoj fazi:



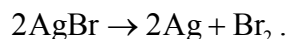
Heterogena kataliza je pojava kada katalizator čini zasebnu fazu. Kod heterogene katalize bitna je površina katalizatora na kojoj dolazi do adsorpcije reaktanata. Takav je slučaj pri uporabi čvrstih katalizatora u kontaktnom postupku dobivanja sulfatne kiseline:



Glavne karakteristike katalizatora su:

- 1) neka tvar je katalizator za određenu kemijsku reakciju i ne mora katalizirati neku drugu kemijsku reakciju;
- 2) katalizator može ubrzati samo onu reakciju koja je i bez njega moguća;
- 3) po završetku kemijske reakcije katalizator se kemijski ne mijenja, fizički se može promijeniti;
- 4) katalizator i u malim količinama može ubrzavati neku kemijsku reakciju jako dugo;
- 5) katalizator snižava energiju aktiviranja kemijske reakcije i ona se znatno ubrzava;
- 6) postoje reakcije u kojima produkti te reakcije djeluju kao katalizatori za cijelu reakciju, to je autokataliza;
- 7) katalizator samo ubrzava kemijsku reakciju, ali ne mijenja položaj njezine ravnoteže što znači da u reverzibilnoj reakciji jednako katalizira i polaznu i povratnu reakciju.

Kemijske reakcije koje se zbivaju pod utjecajem energije zračenja nazivamo fotokemijskim reakcijama. Ukoliko brzina reakcije poraste zbog utjecaja svjetlosti govorimo o fotokatalizi. Primjer fotokemijske reakcije je i raspad AgBr kod procesa fotografiranja:



9.4. Energijske promjene kod kemijskih reakcija

Svaka kemijska reakcija uključuje uz izmjenu tvari i izmjenu energije. Svaka kemijska tvar sadrži u sebi određenu količinu unutarnje energije U koja je funkcija stanja tog sustava. Prilikom kemijske reakcije dolazi do promjene unutarnje energije reakcijskog sustava. Veličina stanja je mjerljiva karakteristika sustava, na primjer tlak, temperatura, volumen, masa... Toplinsko stanje sustava određuje određeni broj veličina stanja.

Prvi glavni stavak termodinamike glasi: "Energija sustava ne može nestati, ni iz čega nastati, već se samo može mijenjati iz jednog energijskog oblika u drugi."

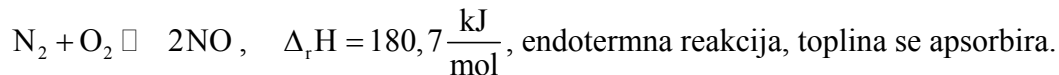
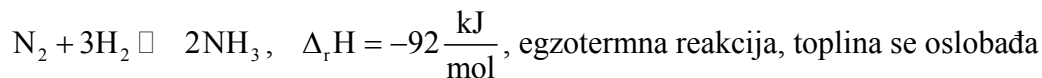
Unutarnja energija uključuje sve moguće oblike energije sustava koja je vezana na tvar na molekularnoj razini. Toplinska energija označava se s Q . Ako je prilikom kemijske reakcije sadržaj energije reaktanata veći od sadržaja energije produkata tada se prilikom reakcije energija u obliku topline se oslobađa, $Q > 0$ i reakcija je egzotermna, a ako je prilikom reakcije $Q < 0$, energija se apsorbira i reakcija je endotermna. Energija koja se oslobađa ili apsorbira prilikom kemijske reakcije naziva se toplina reakcije.

Ako se reakcija izvodi pri konstantnom volumenu, dakle u zatvorenom prostoru, toplina reakcije je jednaka promjeni unutarnje energije: $Q_{(V=\text{const})} = \Delta U$

Entalpija H je funkcija stanja sustava i neovisna je o načinu na koji je to stanje postignuto. Entalpija tvari je zbroj unutarnje energije te umnoška tlaka i volumena tvari. Promjena entalpije sustava pri konstantnom tlaku jednaka je toplini reakcije:

$$H = U + p \cdot V \rightarrow \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad Q_{(p=\text{const})} = \Delta_r H.$$

Toplina reakcije pri konstantnom tlaku jednaka je promjeni entalpije reakcijskog sustava, to jest reakcijska je entalpija, $\Delta_r H$. Ako je reakcija egzotermna tada je entalpija produkata reakcije niža od entalpije reaktanata i $\Delta_r H$ je negativna vrijednost. Ako je reakcija endotermna tada je entalpija produkata reakcije viša od entalpije reaktanata i $\Delta_r H$ je pozitivna vrijednost:

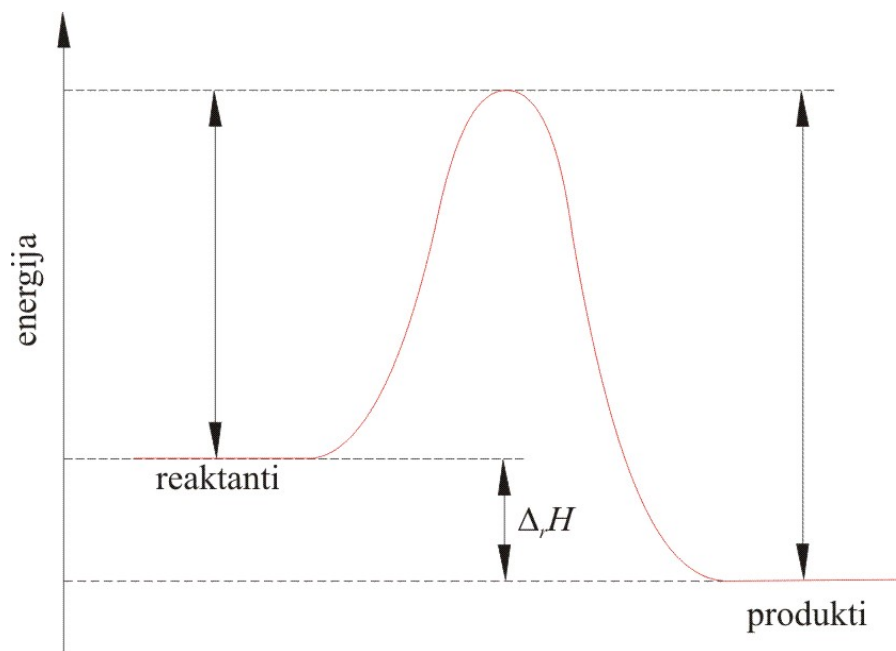


Na slici 23 prikazan je energijski dijagram za egzotermnu reakciju $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$.

Budući entalpija ovisi o temperaturi i tlaku vrijednosti $\Delta_r H$ dogovorno se daju uz standardne uvjete koji iznose 298 K, 101 325 Pa i aktivitet 1 kao standardna reakcijska entalpija, $\Delta_r H^\ominus$.

Količina oslobođene ili apsorbirane topline ovisi o stanju reaktanata i produkata, ali prema Hessovom zakonu ne i o putu kemijske reakcije i međustanjima.

Entalpija stvaranja neke tvari, $\Delta_f H^\ominus$, jest standardna reakcijska entalpija za reakciju u kojoj ta tvar nastaje iz elemenata pri standardnim uvjetima uz stehiometrijski koeficijent te tvari od 1. Entalpija stvaranja elemenata kod standardnih uvjeta dogovorno iznosi 0. Entalpije stvaranja za kemijske spojeve određene su eksperimentalno.



Slika 23: Energijski dijagram za egzotermnu reakciju.

Na temelju vrijednosti $\Delta_r H^\ominus$ može se izračunati je li neka reakcija egzotermna ili endotermna. Toplina reakcije sustava, $\Delta_r H^\ominus$, bit će jednaka razlici entalpija stvaranja produkata i reaktanata reakcije uzevši u obzir koeficijente jednadžbe n :

$$\Delta_r H^\ominus = \sum n \cdot \Delta_f H^\ominus_{\text{produkti}} - \sum n \cdot \Delta_f H^\ominus_{\text{reaktanti}} .$$

Energija kemijske reakcije koja se oslobađa ili apsorbira kao toplina reakcije može se pod određenim uvjetima pretvoriti u rad. Drugi glavni stavak termodinamike glasi: “Nemoguće je konstruirati toplinski stroj koji bi cjelokupnu dovedenu toplinu pretvarao u mehanički rad”. Dio energije koji se maksimalno može pretvoriti u rad naziva se slobodna energija kemijske reakcije. Onaj dio energije koji je u sustavu vezan naziva se vezanom energijom.

Slobodna energija kemijske reakcije naziva se Gibbsova energija (G) i manifestira se kao reakcijski rad, a njezina promjena označava se $\Delta_r G$.

Što je temperatura sustava viša bit će i gibanje molekula intenzivnije, a time će i nered molekula biti veći. Mjera za nered molekula jest funkcija stanja sustava i naziva se entropija, a označava se sa S , $\frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Vezana energija razmjerna je umnošku temperature i entropije. Za reakcijsku entropiju pri konstantnom tlaku oznaka je $\Delta_r S$. Promjena vezane energije jednaka je umnošku temperature i reakcijske entropije, $T \cdot \Delta_r S$.

Prema tome promjena entalpije pri konstantnom tlaku jednaka je zbroju promjene Gibbsove energije i promjene vezane energije:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \cdot \Delta_r S .$$

Svaki molekularni sustav spontano nastoji postići stanje najvećeg nereda molekula zbog toga jer je to stanje najvjerojatnije. Kod spontane promjene sustava ΔS je pozitivna veličina, a u ravnotežnom stanju je jednaka nuli.

Općenito vrijedi da se pri dovoljno niskim temperaturama spontano zbivaju egzotermne reakcije, dok se pri dovoljno visokim temperaturama spontano zbivaju endotermne reakcije.

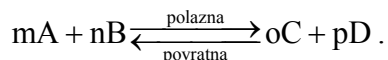
Pri apsolutnoj nuli, u savršenom kristalu, svaki atom ima određen položaj u kristalnoj rešetci i ima najnižu moguću energiju, to jest pri apsolutnoj nuli savršeni kristal svakog elementa ili kemijskog spoja u stanju je savršenog reda pa je entropija takvog sustava jednaka nuli. To omogućava da se svakom elementu ili kemijskom spoju odredi apsolutna entropija kod bilo koje temperature.

U tablicama se nalaze standardne molne entropije kod temperature 25 °C, S^\ominus . Iz njih se izračunavaju standardne promjene entropije reakcije, $\Delta_r S^\ominus$, prema jednadžbi:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum n \cdot S^\ominus_{\text{produkti}} - \sum n \cdot S^\ominus_{\text{reaktanti}} \quad .$$

10. Kemijska ravnoteža

Kod reverzibilnih kemijskih reakcija uz polaznu odvija se i povratna reakcija. Ukupne kemijske reakcije općenito prikazujemo:



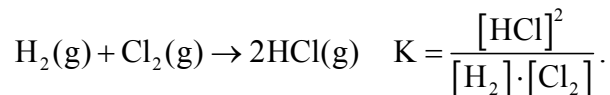
Brzina polazne reakcije je $\underline{v} = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n$,

a povratne $\underline{v} = k_2 \cdot [C]^o \cdot [D]^p$.

U trenutku kada se brzine ove dvije reakcije izjednače nastupa dinamička ravnoteža, odnosno reaktanti i produkti kemijske reakcije nalaze se u kemijskoj ravnoteži. Uvjet kemijske ravnoteže je $\underline{v} = \underline{v}$. Iz toga slijedi:

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^o \cdot [D]^p, \text{ odnosno } \frac{[C]^o \cdot [D]^p}{[A]^m \cdot [B]^n} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

Bilo koji mogući mehanizam reakcije dovodi do istog ravnotežnog odnosa. Za reakciju:



Kako se kod plinova koncentraciju može zamijeniti parcijalnim tlakom plina jer su koncentracija i tlak plina kod određene temperature međusobno razmjerni, moguće je pisati:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = R \cdot T \cdot c = \text{konstanta} \cdot c.$$

Kada se reakcija odvija u otopinama konstanta se označava K_c , kada se reakcija odvija između plinova K se izražava parcijalnim tlakovima, a označava se K_p .

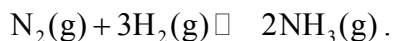
Što je veća konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije to je veća koncentracija produkata reakcije u odnosu prema koncentraciji reaktanata u stanju ravnoteže. Što je veća konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije to je ravnoteža više pomaknuta na stranu stvaranja produkata reakcije.

Brojčani iznos konstanti ravnoteže kreće se između $10^{50} - 10^{-50}$, prema tome reakcije mogu biti ekstremno brze i ekstremno spore.

Kriterij kemijske ravnoteže ukazuje da je neki reagirajući sustav dostigao ravnotežno stanje kada je isto takvo stanje postignuto i naprednom i povratnom reakcijom.

10.1. Kemijska ravnoteža u homogenim sustavima

Homogeni sustavi su jednofazni. Među ravnoteže u homogenim sustavima pripadaju ravnoteže u plinskim sustavima i otopinama. Primjer homogenog plinskog sustava je u reakciji sinteze amonijaka. To je egzotermna reakcija i odvija se prema:



Konstanta ravnoteže ima oznaku K_p i vrijedi za određenu temperature i tlak. Pri temperaturi 500 °C uspostavlja se ravnoteža između dušika, vodika i amonijaka, K_p ima vrijednost:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ kPa}^{-2}.$$

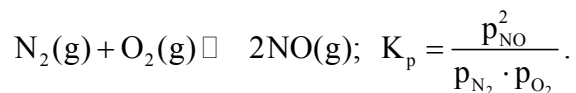
To je vrlo mala vrijednost i ukazuje da je parcijalni tlak amonijaka u reakcijskoj smjesi mali, odnosno da je mala koncentracija amonijaka.

Povećamo li parcijalni tlak jednog od reaktanata plinske smjese poveća se parcijalni tlak produkata reakcije, to jest ravnoteža se pomiče s lijeve na desnu stranu reakcijske jednadžbe.

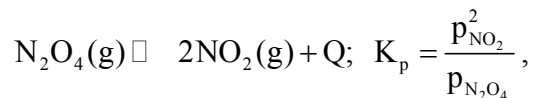
Smanjimo li parcijalni tlak produkata reakcije njihovim odvođenjem iz reakcijske smjese smanjuje se parcijalni tlak reaktanata njihovim spajanjem u produkte reakcije, to jest ravnoteža se opet pomiče s lijeve na desnu stranu reakcijske jednadžbe.

Smanjenjem volumena i time povećanjem ukupnog tlaka plinske smjese dušika, vodika i amonijaka u stanju ravnoteže povećat će se nazivnik izraza za konstantu ravnoteže. Zbog toga se mora povećati i brojnik tog izraza, tako da se ravnoteža ponovo pomiče prema desnoj strani, u smjeru stvaranja amonijaka. Kod temperature 500 °C i tlaka 20 MPa iskorištenje amonijaka je približno 17,6 %, dok na istoj temperaturi i pri tlaku 60 MPa iskorištenje je 42,2 %.

Ukupna promjena tlaka plinske smjese ne utječe na pomicanje ravnoteže ako je broj molova reaktanata i produkata jednak kao kod:



Međutim, ako je broj molova produkata veći od broja molova reaktanata, kao kod:



ravnoteža će u slučaju povećanja ukupnog tlaka plinske smjese pomaknuti ulijevo, u smjeru nastajanja reaktanata. S promjenom ukupnog tlaka reakcijske smjese pomiče se ravnoteža samo kada se reakcijom mijenja broj molekula.

O pomicanju ravnoteže u otopinama bit će riječ u poglavlju 10.3.

10.2. Kemijska ravnoteža u heterogenim sustavima

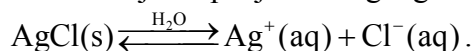
Heterogeni sustavi se sastoje od više faza. Ravnoteže u heterogenim sustavima su: čvrsto – plinovito, čvrsto – tekuće, tekuće – plinovito i tekuće – tekuće. Izraz za konstantu ravnoteže ne sadrži tvari koje su prisutne u reakcijskom sustavu kao čvrsta ili tekuća faza.

Primjer za sustav čvrsto – plinovito je prženje vapnenca:



Kako su CaCO_3 i CaO čvrste faze stalne koncentracije konstanta ravnoteže ima izraz $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Pri konstantnoj temperaturi tlak CO_2 je konstantan. Smanjimo li tlak CO_2 njegovim odvođenjem ravnoteža se pomiče udesno kako bi se uspostavio ravnotežni tlak, a CaCO_3 se raspada.

Primjer za sustav čvrsto – tekuće je otapanje čvrstog AgCl u vodi:



Tu je riječ o čvrstoj tvari u ravnoteži sa svojom zasićenom otopinom. Konstanta te ravnoteže ima izraz:

$$K_c = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Produkt koncentracija kationa i aniona neke soli u njezinoj zasićenoj otopini konstantna je vrijednost i naziva se produkt topljivosti, K_s . Što je sol topljivija to je njezin K_s veći i obrnuto.

PbCl_2 je ionski spoj i lako je topljiv u vodi, koncentracija PbCl_2 u zasićenoj otopini je $1,72 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ pa je prema tome :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1,71 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot \left(3,42 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2 = 2,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}^3}{\text{dm}^9}.$$

Bi_2S_3 je kovalentni spoj i teško je topljiv u vodi, koncentracija Bi_2S_3 u zasićenoj otopini je $3 \cdot 10^{-19} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$:

$$K_s = [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = \left(6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2 \cdot \left(9 \cdot 10^{-19} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^3 = 2,6 \cdot 10^{-91} \frac{\text{mol}^5}{\text{dm}^{15}}.$$

Lako topljive soli su većina acetata, klorida, klorata i sulfata. Teško topljive soli su većina karbonata, fosfata i sulfida.

Za sustav tekuće – plinovito primjer je otopina kisika u vodi. Plin se otapa sve dok se ne uspostavi ravnoteža između parcijalnog tlaka plina nad otopinom i koncentracije plina u otopini $A(\text{g}) \rightleftharpoons A_{\text{otopina}}$, a konstanta te ravnoteže ima izraz:

$$K = \frac{[A]}{p_A}.$$

Prema Henryjevom zakonu povećava li se parcijalni tlak plina A nad otopinom povećava se i koncentracija plina A u otopini.

Primjer za sustav tekuće – tekuće je otapanje srebra u smjesi rastaljenog cinka i olova. Otapa li se tvar A u dvije tekućine koje se međusobno ne miješaju ona se razdijeli u te dvije faze tako da se uspostavi ravnoteža: $A_{(faza\ 1)} \rightleftharpoons A_{(faza\ 2)}$. Konstantu ravnoteže predstavlja izraz:

$$K = \frac{[A]_{faza\ 2}}{[A]_{faza\ 1}}, \text{ a primjer je } \frac{[Ag]_{faza\ Zn}}{[Ag]_{faza\ Pb}} = 300.$$

Nernstov zakon razdjeljenja glasi: „Omjer koncentracija tvari koja je razdijeljena u dvije faze pri određenoj temperaturi je stalan.“ U ovom slučaju konstanta ravnoteže naziva se koeficijentom razdjeljenja. Nernstov zakon vrijedi samo ako je u obje faze isto molekularno stanje otopljenosti tvari.

U rastaljeno olovo koje sadrži srebro mogu se unijeti male količine cinka. Srebro iz olova otapa se 300 puta bolje u cinku i zbog toga isplivava na površinu. Ponavljanjem tog postupka može se srebro gotovo potpuno izdvojiti iz olova.

10.3. Kemijska ravnoteža u otopinama elektrolita

U otopinama elektrolita postoje između suprotno nabijenih iona jake Coulombove privlačne sile, pa je zato djelotvorna efektivna koncentracija, to jest aktivitet iona. Aktivitet iona je umnožak koeficijenta aktiviteta iona i koncentracije iona:

$$a_i = y_i \cdot c_i \quad \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}.$$

Samo u vrlo razrijeđenim otopinama elektrolita koeficijent aktiviteta iona približava se vrijednosti 1, pri čemu onda možemo koristiti vrijednost koncentracije iona umjesto aktiviteta iona.

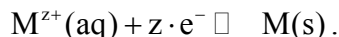
Zbog toga jer je koncentracija iona u otopinama slabih elektrolita mnogo manja nego u otopinama jakih elektrolita, granica kod koje se smije umjesto aktiviteta koristiti koncentraciju mnogo je viša kod slabih nego kod jakih elektrolita. Kod slabih elektrolita možemo zanemariti međuionske privlačne sile kod koncentracija nižih od $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, a

kod jakih elektrolita kod koncentracija nižih od $0,001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$.

Jakost elektrolita možemo izraziti stupnjem disocijacije, α . Stupanj disocijacije označava udjel molekula nekog elektrolita koji je disociran na ione.

Budući se kristalna rešetka metala sastoji od metalnih kationa obavijenih delokaliziranim elektronima, stavi li se metal u otopinu gdje su nalaze i njegovi ioni metalni kationi iz čvrstog metala nastojat će prijeći u otopinu. No i metalni kationi iz otopine nastojat će se ugraditi u kristalnu rešetku. Veća je vjerojatnost prijelaza metalnih kationa iz kristalne rešetke u otopinu no obrnuto jer je aktivitet metalnih kationa u kristalnoj rešetki veći od aktiviteta metalnih iona u otopini. Metal gubitkom kationa dobiva negativni naboj, a otopina pozitivan. Metal tada ima negativni električni potencijal u odnosu na otopinu.

Takav negativni naboj na metalu sprečava daljnji izlazak metalnih kationa pa se na površini uspostavlja dinamička ravnoteža:



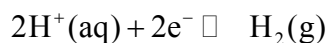
Metal uronjen u otopinu svojih iona čini redoks sustav.

Položaj dinamičke ravnoteže određen je konstantom ravnoteže redoks sustava. Što je negativniji potencijal metala u odnosu na otopinu njegovih iona, to je metal jače redukcijsko sredstvo, a njegovi ioni slabije oksidacijsko sredstvo.

Potencijal metala u odnosu na otopinu njegovih iona daje nam mjeru njegove redukcijske moći, odnosno mjeru oksidacijske moći njegovih iona. Svi metali proizvode se redukcijom.

Stavimo li u otopinu redoks sustava, u kojima metal nije reducirani oblik, neki metal koji inače kemijski ne reagira sa sustavom onda će na metal prijeći to više elektrona što je manji afinitet za elektrone reduciranog oblika tog redoks sustava. Metal uronjena u otopinu redoks sustava imat će određeni potencijal u odnosu na otopinu. Metal koji prima elektrone redoks sustava jest elektroda tog polučlanka.

Razlika električnog potencijal između metala i otopine ne može se mjeriti, ali se može mjeriti razlika potencijala između dviju elektroda. Razlika potencijala između dviju elektroda jednaka je elektromotornoj sili (E_{MF}) tako nastalog galvanskog članka. Kao standard dogovorno je određen redoks sustav:



u kojem je vodik na platinskoj elektrodi pod tlakom 101325 Pa, a aktivitet vodikovih iona u otopini je 1.

Elektromotorna sila članka koji se sastoji od standardne vodikove elektrode na kojoj se oksidira molekulni vodik u solvatizirani proton i elektrode ispitivanog redoks sustava na kojoj se reducira njegov oksidirani oblik, primjerice $Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd(s)$, jest izravno njezin relativni elektrodni potencijal, E .

Tako izmjerene elektrodne potencijale redoks sustava uz standardne uvjete, kod tlaka od 101 325 Pa i temperature 25 °C uz aktivitet 1, naziva se standardnim elektrodnim potencijalima, E^{\ominus} .

Standardni elektrodni potencijal neke elektrode je standardna elektromotorna sila reakcije u kojoj se molekulni vodik oksidira odgovarajućom molekulskom vrstom u solvatizirani proton, na primjer:



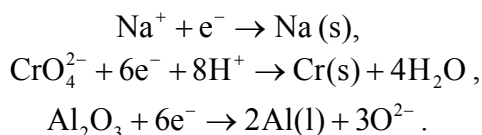
Standardni elektrodni potencijal mjera je za tendenciju oksidiranog oblika redoks sustava da primanjem elektrona snizi svoj oksidacijski stupanj. Što je viši standardni elektrodni potencijal to je veća tendencija oksidiranog oblika redoks sustava da snizi svoj oksidacijski stupanj. Što je viši standardni elektrodni potencijal redoks sustava to je njegov oksidirani oblik jače oksidacijsko sredstvo, a njegov reducirani oblik slabije redukcijsko sredstvo.

Elektrokemijski proces koji se ne zbiva spontano, već se odvija dovođenjem istosmjerne električne energije nekom sustavu pomoću elektroda, a pri čemu se elektrolit razlaže pomoću električne struje naziva se elektroliza.

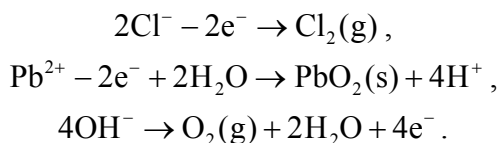
Razlaganje elektrolita neće se zbivati sve dok napon na elektrodama ćelije ne dostigne određeni minimalni napon, a taj narinuti napon na elektrodama ćelije za elektrolizu kod kojeg naglo poraste struja elektrolize naziva se napon razlaganja.

Napon razlaganja nekog elektrolita veći je od razlike elektrodnih potencijala onih redoks sustava koji nastaju u katodnoj i anodnoj reakciji tijekom elektrolize. Napon razlaganja ovisi o prirodi elektrolita i aktivitetu elektrolita.

Kod elektrolize se na negativnoj katodi zbiva redukcija, a na pozitivnoj anodi oksidacija. Katoda služi kao reducirajuća, a anoda kao oksidirajuća granična površina. Zbog toga se na katodi reduciraju molekulske vrste koje se mogu reducirati bez obzira na vrstu naboja, na primjer:



Na anodi se oksidiraju sve molekulske vrste koje se mogu oksidirati, na primjer:



Oksidacija i redukcija odvijaju se do onog stupnja koji je energijski najpovoljniji.

Napon razlaganja vode je $-1,42$ V. Iz vodene otopine neke soli elektrolizom možemo izlučiti metal samo ako je napon razlaganja soli manji od $-1,42$ V. U protivnom se uz moguću elektrolizu soli razlaže i voda.

Prema I. Faradayevom zakonu elektrolize masa tvari koja se izluči elektrolizom na bilo kojoj elektrodi razmjerna je količini naboja koja je protekla kroz elektrolit:

$$m_B = \frac{I \cdot t \cdot M(B)}{z \cdot F},$$

pri čemu je F Faradayeva konstanta i iznosi $96\,485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$.

Prema II. Faradayevom zakonu mase različitih tvari koje izluči jednaka količina elektriciteta nalaze se u omjeru molnih masa njihovih ekvivalentnih jedinki.

11. Literatura

- 1) Filipović, I., Lipanović, S. (1995): **Opća i anorganska kemija I. dio**, Školska knjiga, Zagreb.
- 2) Filipović, I., Lipanović, S. (1995): **Opća i anorganska kemija II. dio**, Školska knjiga, Zagreb.
- 3) Silberg, M.S. (2003): **Chemistry: The Molecular Nature of Matter in Change**, McGraw-Hill Higher Education, Boston.
- 4) Holleman, A., Wiberg, E. (1995): **Inorganic Chemistry: The Molecular Nature of Matter in Change**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- 5) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Gaus, P. L. (1995): **Basic Inorganic Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 6) Legin – Kolar, M. (1989): **Kemijski račun**, interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak.