

Urednica  
DUBRAVKA BEŠENIĆ  
Stručni suradnik  
prof. dr. TOMISLAV CVITAŠ

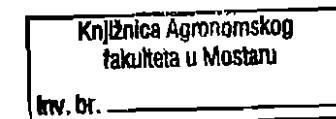
Recenzenți  
prof. dr. DRAGO GRDENIĆ  
dr. NIKOLA KALLAY  
prof. dr. IVAN PILJAC  
prof. dr. BOŽIDAR GRABARIĆ

Grafički urednik  
BRUNO ABRAMOVIĆ

Lektor  
VLADIMIR STROJNY

Korektorka  
SONJA BABIĆ-JOVović

Crtče izradio  
KRUNOSLAV ŠPOLJARIĆ  
Urednik prvog izdanja  
LADISLAV IVANČEK



Odobrili: Odbor za izdavačku djelatnost Sveučilišta u Zagrebu odlukom br. 02-1128/3-1980.  
i Sveučilište u Splitu odlukom broj 013-134/2-1981.

Nacionalna i sveučilišna biblioteka, Zagreb  
CIP - Katalogizacija u publikaciji

UDK 541(075.8)  
546(075.8)

FILIPOVIĆ, Ivan  
Opća i anorganska kemija / napisali  
Ivan Filipović, Stjepan Lipanović ;  
(crtče izradio Krunoslav Špoljarić).  
- 9. izd. - Zagreb : Školska knjiga,  
1995. - 2 sv. : ilustr. ; 25 cm.  
- (Učbenici Sveučilišta u Zagrebu)  
(Učbenici Sveučilišta u Splitu)

Kazala.

ISBN 953-0-30907-4 (cjevina)

Dio 1 : Opća kemija. - 613, 12 str.  
Bibliografija: str. 12-[13] drugie pag.

ISBN 953-0-30905-8

I. Lipanović, Stjepan

950321087

ISBN - 953-0-30905-8

ISBN KOMPLETEA 953-0-30907-4

Tisk: Grafički zavod Hrvatske

RDF  
Napisali  
Dr. IVAN FILIPOVIĆ  
redovni profesor Tehnološkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu

Dr. STJEPAN LIPANOVIĆ  
redovni profesor Tehnološkog fakulteta  
Sveučilišta u Splitu

# OPĆA I ANORGANSKA KEMIJA

I. DIO  
OPĆA KEMIJA

IX. izdanje



ŠKOLSKA KNJIGA  
ZAGREB 1995.

## *Iz predgovora prvom izdanju*

Ovaj udžbenik opće i anorganske kemije za studente prve godine kemije plod je dugogodišnje nastave tog predmeta na Tehnološkom fakultetu u Zagrebu i Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Obradeno je gradivo koje se predaje i I. semestru (opća kemija) i II. semestru (anorganska kemija) tih fakulteta. Kako su nastavni programi opće i anorganske kemije na ostalim kemijskim fakultetima u našoj zemlji slični, uvjereni smo da će ova knjiga poslužiti i studentima ostalih kemijskih fakulteta pa i kemičarima općenito u nastavi i praksi. Opći dio udžbenika napisao je Ivan Filipović, a sistematiku anorganske kemije Stjepan Lipanović.

Opseg gradiva je takav da omogućuje nastavnicima i studentima izbor prema konkretnom nastavnom programu. U općem dijelu (u I. semestru studija) upoznaje student kemijske zakone, strukturu tvari, strukturu i elektronsku konfiguraciju atoma, vrste kemijske veze, vrste kemijskih reakcija, tijek kemijskih reakcija, kemijsku ravnotežu i energetske promjene pri kemijskim reakcijama. Na kraju toga djela su nuklearne reakcije. Stekavši ta znanja student može u II. semestru studija znatno lakše pristupiti proučavanju svojstava kemijskih elemenata i njihovih spojeva na temelju općih zakonitosti, elektronske konfiguracije i veličine atoma i vrste veze između atoma. Time se znatno smanjuje često kritiziran opisni karakter studija anorganske kemije. Svim poglavljima u kojima se opisuju elementi sistematizirani prema periodnom sistemu prethodi pregled njihovih zajedničkih svojstava i svojstava njihovih spojeva. Takav će pristup omogućiti da udžbenik posluži i za studij prema nastavnom programu u kojem je manje naglašena sistematika anorganske kemije. Pojam opća kemija u ovom udžbeniku ima evropsko značenje, za razliku od američkog gdje se uz elementarni prikaz anorganske kemije daju i elementi organske kemije i biokemije.

Moramo naglasiti da raspored i razina gradiva u ovoj knjizi zahtijeva predznanje matematike, fizike i kemije stečeno u srednjoj školi. Nastojali smo da razina udžbenika ne prelazi mogućnosti studenata prve godine. No, zbog toga što na našem jeziku nema dovoljno literature koja obraduje tu materiju na višoj razini, knjiga je prilagodena i potrebama naprednjih studenata i kemičara u praksi. Smatramo da način na koji je iznesena materija u ovoj knjizi omogućuje studentima i nastavnicima da se predavanja i seminari povežu u cjelinu, tj. u predavanja seminarског karaktera, koja aktivno uklapaju studenta u nastavni proces, pobudujući u njemu interes za samostalan rad.

Zagreb, svibnja 1973.

Autori

## *Predgovor petom izdanju*

Premda su i u prethodnim izdanjima bili navedeni brojni primjeri numeričkog rješavanja problema vezanih za određeni tekst, u ovom smo izdanju dali znatno veći broj riješenih primjera i zadataka s rješenjima koje je sastavio profesor Stjepan Lipanović. Zbog toga je povećan i broj stranica pa je bilo potrebno ovo izdanje tiskati u dvije knjige koje čine jednu cjelinu. Nastojali smo da se isprave pogreške uočene u tekstu prošlog izdanja. Striktno je provedena — koliko je bilo moguće u neprerađenom izdanju — razlika između pojmove kemijski element i jedno-

## Predgovor

stavna ili elementarna tvar. Smatrajmo da je to bitno ne samo za nastavu kemije na fakultetima, već i za elementarnu nastavu kemije u srednjoj školi.

Zagreb, studenog 1984.

## Autori

### *Predgovor sedmom izdanju*

Ovo izdanje je prošireno dodatkom na kraju I. dijela udžbenika. Uvrštena su dva nova poglavља o kompleksnim spojevima i to krunasti kompleksi koji su u novije vrijeme sintetizirani a teoretski i praktički su interesantni te porfirinski kompleksi koji su važni u bioanorganskoj kemiji. Nadalje je dopunjeno poglavljje o metalnoj vezi odlomkom o legurama i intermetalnim spojevima. U poglavljju o kemijskoj vezi obradene su uz dijamant i grafit daljnje dvije alotropske modifikacije ugljika. Osim toga izvršene su neke promjene teksta, prošireno je kazalo i ispravljene su uočene pogreške iz prethodnih izdanja.

Zagreb, svibnja 1988.

## Autori

### *Predgovor osmom izdanju*

Iako je osnovno gradivo udžbenika i u ovom izdanju ostalo nepromijenjeno, obavljene su promjene teksta u vezi s novim prijedlogom Medunarodne unije za čistu i primjenjenu kemiju (IUPAC) o novim ozнакama skupina u periodnom sustavu elemenata (IUPAC *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*). Dana je nova tablica periodnog sustava elemenata na temelju predložene nove definicije lantanida i aktinida. Provđena je i revizija svih numeričkih podataka za fizička i kemijska svojstva elemenata i kemijskih tvari na temelju najnovije literature: J. Emsley, *The Elements*, 1989. (atomski i ionski radijusi, duljina kemijske veze, energija ionizacije i elektronski afiniteti, standardni potencijali, tališta i vrelišta); Th. Moeller i dr., *Chemistry*, 1984. (termodynamički podaci, konstante ionizacije kiselina i baza, produkti topljivosti); R. C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1982. (termodynamički podaci, jakost kemijske veze u diatomskim molekulama). U ovom izdanju proširen je dodatak na kraju I. dijela udžbenika poglavljem o superkiselinama, zatim tablicom općih fizičkih konstanti i važnjom literaturom s područja opće i anorganske kemije.

U pripremi osmog izdanja ovog udžbenika nije, nažalost, sudjelovao zbog iznenadne smrti profesor dr. Stjepan Lipanović.

Zagreb, siječanj 1991.

Ivan Filipović

## Sadržaj

Predgovor	5
1. Uvod *	17
1.1. Prirodne znanosti i kemija	17
1.2. Medunarodni sustav jedinica	19
1.3. Materija, masa i energija *	22
2. Čiste tvari	25
2.1. Vrste tvari *	25
2.2. Rastavljanje tvari na čiste tvari	26
2.3. Svojstva čistih tvari	28
2.4. Vrste čistih tvari	29
2.4.1. Elementarne tvari i kemijski spojevi	29
2.4.2. Atom i kemijski element	30
2.4.3. Povijest pojma elementa i kemijskog simbola	31
2.5. Zakoni kemijskog spajanja po masi	33
2.5.1. Zakon o održanju mase	33
2.5.2. Zakon stalnih omjera masa	34
2.5.3. Zakon umnoženih omjera masa	34
2.5.4. Zakon spojnih masa	35
2.6. Daltonova teorija atoma	36
2.7. Zakon kemijskog spajanja po volumenu i Avogadroov zakon	37
2.7.1. Gay-Lussacov zakon spojnih volumena	37
2.7.2. Avogadrova hipoteza o molekulama	38
3. Struktura čistih tvari	41
3.1. Atomska struktura čvrstih tvari	41
3.2. Molekuška struktura čvrstih tvari	48
3.3. Priroda plina	49
3.4. Priroda tekućine	49
3.5. Pojam temperature	52
3.6. Struktura atoma *	53
3.6.1. Elektron *	54
3.6.2. Otkriće rendgenskih zraka i radioaktivnosti	59
3.6.3. Atomska jezgra	60
3.6.4. Proton	61
3.6.5. Rutherfordov model atoma	62
3.7. Rendgenske zrake i struktura kristala	62
3.8. Suvremeniji pojam kemijskog elementa	67
3.9. Izotopi i struktura atomske jezgre	69
3.10. Formule kemijskih spojeva i formulska jedinka	70
3.11. Kemijske reakcije i jednadžbe kemijskih reakcija	71
3.12. Primjeri i zadaci	72

<b>4. Relativna atomska i molekulska masa</b>	83
4.1. Relativna atomska masa (atomska težina) elemenata	83
4.2. Relativna molekulska masa	85
4.3. Mol i masa atoma i molekula	85
4.4. Odnosi mase pri kemijskim reakcijama	89
4.5. Plinski zakoni i jednadžba stanja idealnih plinova *	92
4.5.1. Boyle-Mariotteov zakon	92
4.5.2. Charles-Gay-Lussacov zakon	93
4.5.3. Jednadžba stanja idealnog plina	94
4.5.4. Van der Waalsova jednadžba stanja	95
4.5.5. Parcijalni tlak komponenata plinske smjese	97
4.5.6. Preračunavanje volumena plina na standardne okolnosti	97
4.6. Određivanje relativnih molekulskih mase *	100
4.6.1. Određivanje relativne molekulske mase plina	100
4.6.2. Određivanje relativne molekulske mase pare	102
4.7. Određivanje relativnih atomskih mase *	103
4.7.1. Primjena Dulong-Petitova pravila	104
4.7.2. Primjena difrakcije rendgenskih zraka	105
4.7.3. Određivanje relativnih atomskih mase pomoću spektrografa mase	105
4.8. Svrstavanje elemenata i periodni zakon *	110
4.9. Periodni sustav elemenata *	113
4.9.1. Periodni sustav dugih perioda *	113
4.9.2. Periodni sustav kratkih perioda *	114
4.10. Primjeri i zadaci	114
<b>5. Elektronska struktura atoma</b>	121
5.1. Emisija i apsorpcija svjetlosti *	121
5.2. Kvantna teorija *	123
5.3. Fotoelektrični efekt i kvant svjetlosti ili foton *	125
5.4. Nastajanje rendgenskih zraka	128
5.5. Kvantna teorija strukture atoma. Bohrov model atoma *	128
5.6. Energija pobudivanja i ionizacije*	135
5.7. Spektar rendgenskih zraka *	137
5.8. Sommerfeldovo poopćenje Bohrove teorije *	139
5.8.1. Azimutski ili sporedni kvantni broj	139
5.8.2. Magnetski kvantni broj	142
5.8.3. Kvantni broj spin-a	143
5.9. Valovi materije i de Broglieova hipoteza	145
5.10. Kvantna mehanika i struktura atoma	149
5.11. Raspodjela elektrona u kvantnim nivoima i Paulijev princip	160
5.12. Struktura atoma i periodni sustav elemenata	162
5.13. Atomska stanja	170
5.14. Primjeri i zadaci	175
<b>6. Kemijska veza i struktura molekula</b>	181
6.1. Elektronska teorija valencije	181
6.2. Ionska veza	183
6.3. Kovalentna veza	196
6.3.1. Lewisove strukture	197
6.3.2. Kvantnomehanička teorija valencije	200
6.3.3. Teorija valentne veze	201
6.3.4. Teorija molekulskih orbitala	204
6.3.5. Geometrijska struktura molekule	218
6.3.6. Višestruka veza	237
6.4. Rezonancija i delokalizirane orbitali	248
6.4.1. Rezonancija ili mezomerija	248
6.4.2. Delokalizirane orbitali	251
6.5. Djelomični ionski karakter kovalentne veze	255
6.5.1. Dipolne molekule	255
6.5.2. Elektronegativnost elemenata	259
6.6. Međumolekulske sile	260
6.6.1. Van der Waalsove privlačne sile	260
6.6.2. Londonove privlačne sile	262

<b>Sadržaj</b>	9
6.6.3. Vodikova veza	264
6.7. Formalni naboј atoma u molekulama i molekulskim ionima	267
6.8. Veza između atoma u kristalnoj rešetki metala	277
6.8.1. Teorija slobodnog elektrona	278
6.8.2. Teorija elektronske vrpcе	280
6.8.3. Izolatori i poluvodiči	282
6.8.4. Primjena teorije valentne veze	285
6.9. Veličina atoma i iona	288
6.10. Vrste kristalnih struktura	294
6.11. Energija kovalentne veze	297
6.12. Alotropija i izomorfija	301
6.12.1. Alotropija	301
6.12.2. Izomorfija i čvrste otopine	303
6.13. Kompleksni spojevi	306
6.13.1. Kompleksne soli i koordinacijska veza	306
6.13.1.1. Primjena teorije valentne veze	306
6.13.1.2. Magnetska svojstva kompleksnih spojeva	310
6.13.1.3. Teorija ligandnog polja	315
6.13.1.4. Primjena teorije molekulskih orbitala i simetrija orbitala	325
6.13.2. Koordinacijski broj i izomerija	333
6.13.3. Stabilnost kompleksa	341
6.13.4. Reaktivnost kompleksa	346
6.13.5. Metalni karbonili	349
6.13.6. Adukti i klatrati	352
6.14. Boja anorganskih tvari i apsorpcijski spektri	353
6.15. Oksidacijski broj i stehiometrijska valencija	362
6.16. Nazivi anorganskih kemijskih spojeva	366
6.16.1. Nazivi ionskih spojeva	367
6.16.2. Nazivi kovalentnih spojeva	369
6.17. Primjeri i zadaci	370
<b>7. Otopine</b>	387
7.1. Otopine i njihova svojstva	387
7.1.1. Kvantitativno izražavanje sastava otopina	387
7.1.2. Otopine čvrstih tvari u tekućinama	390
7.1.3. Otopine tekućina u tekućinama	396
7.1.3.1. Tekućine se potpuno miješaju	396
7.1.3.2. Tekućine se ne miješaju	398
7.1.3.3. Tekućine se djelomično miješaju	398
7.1.4. Otopine plinova u tekućinama	398
7.1.4.1. Utjecaj prirode plina	398
7.1.4.2. Utjecaj temperature	398
7.1.4.3. Utjecaj tlaka plina	398
7.1.5. Tlak pare otapala nad otopinom	400
7.1.6. Diffuzija i osmoza	402
7.2. Otopine elektrolita	405
7.2.1. Elektroliti	405
7.2.2. Hidratacija i solvatacija	406
7.2.3. Jaki i slabi elektrolići	407
7.2.4. Disocijacija kovalentnih spojeva	411
7.2.5. Kiseline i baze	412
7.2.6. Aktivitet iona	414
7.3. Primjeri i zadaci	417
<b>8. Kemijske reakcije</b>	421
8.1. Vrste kemijskih reakcija	421
8.2. Redoks-reakcije	422
8.3. Reakcije kompleksa	427
8.3.1. Reakcije kompleksa u užem smislu	427
8.3.2. Protolitičke reakcije	428
8.3.3. Reakcije taloženja i otapanja	435
8.4. Složene reakcije	436
8.5. Reakcije u otopinama — ekvivalentna jedinka	441

	Sadržaj
8.5.1. Protolitičke reakcije	442
8.5.2. Redoks-reakcije	445
8.6. Kemijska kinetika	450
8.6.1. Utjecaj prirode reaktanata	451
8.6.2. Utjecaj koncentracije reaktanata	451
8.6.3. Utjecaj temperature	457
8.6.4. Utjecaj površine	463
8.6.5. Utjecaj katalizatora	464
8.6.6. Utjecaj zračenja	467
8.6.7. Mechanizam reakcije	470
8.7. Primjeri i zadaci	471
9. Kemijska ravnoteža	481
9.1. Ravnoteže u homogenim i heterogenim sistemima	481
9.1.1. Ravnoteže u homogenim sistemima	484
9.1.1.1. Ravnoteže u plinovitim sistemima	484
9.1.1.2. Ravnoteže u otopinama	486
9.1.2. Ravnoteže u heterogenim sistemima	486
9.1.2.1. Sistem čvrsto-plinovito	487
9.1.2.2. Sistem čvrsto-tekuće	488
9.1.2.3. Sistem tekuće-plinovito	489
9.1.2.4. Sistem tekuće-tekuće	490
9.1.3. Utjecaj promjene temperature na ravnotežu	490
9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita	492
9.2.1. Ravnoteže u otopinama kiselina i baza	494
9.2.2. Ravnoteže u otopinama kompleksa	503
9.2.3. Ravnoteža između otopine i neotopljjenog kristala	505
9.2.3.1. Utjecaj ionske jakosti otopine na topljivost soli	505
9.2.3.2. Utjecaj nastajanja kompleksa na topljivost soli	507
9.2.3.3. Utjecaj istovrsnog iona na topljivost soli	509
9.2.4. Redoks-ravnoteže	510
9.2.4.1. Elektrodni ili redoks-potencijali	512
9.2.4.2. Elektroliza	522
9.2.4.3. Faktori koji određuju elektrodne potencijale	527
9.3. Primjeri i zadaci	529
10. Energijske promjene kod kemijskih reakcija	553
10.1. Toplina kemijske reakcije	553
10.2. Slobodna energija kemijske reakcije	558
10.2.1. Spontanost toka kemijske reakcije	559
10.2.2. Gibbsova energija i konstanta ravnoteže	564
10.3. Primjeri i zadaci	566
11. Koloidno-disperzni sustavi	571
11.1. Koloidne otopine	571
11.2. Hidrološni koloidi	574
11.3. Hidrofilni koloidi	576
11.4. Nastajanje koloida	577
12. Nuklearne reakcije	579
12.1. Prirodne nuklearne reakcije	579
12.1.1. Prirodna radioaktivnost	579
12.1.2. Aparati za otkrivanje radioaktivnih zračenja	580
12.1.3. Zakon radioaktivnog pomaka	582
12.1.4. Brzina radioaktivnog raspada	584
12.1.5. Energija radioaktivnog raspada	585
12.1.6. Fundamentalne čestice i struktura atomske jezgre	586
12.2. Umijetne nuklearne reakcije	589
12.2.1. Akceleratori	590
12.2.2. Neutroni	591
12.2.3. Radioaktivni izotopi	592
12.2.4. Transuranski elementi	594
12.3. Nuklearne lančane reakcije i proizvodnja nuklearne energije	596
12.3.1. Stabilnost atomskih jezgara	596

	Sadržaj
12.3.2. Nuklearne lančane reakcije	600
12.3.3. Nuklearni reaktor	601
12.3.4. Atomska bomba	602
12.3.5. Vodikova bomba	603
12.3.6. Stvaranje energije u Suncu i zvjezdama	605
12.4. Primjeri i zadaci	605
Srednje relativne atomske mase	610
Dodatak I	610
Alotropske modifikacije ugljika	D-3
Legure, čvrste otopine i intermetalni spojevi	D-3
Krunasti kompleksi	D-4
Porfirinski kompleksi	D-5
Superkiseline	D-8
Dodatak II	D-11
Opće fizičke konstante	D-11
Dodatak III	D-12
Literatura	D-12
13. Opće karakteristike s- i p-clemenata	617
14. Vodik	623
14.1. Opća svojstva i rasprostranjenost	623
14.2. Dobivanje i svojstva vodika	624
14.3. Spojevi vodika	628
14.3.1. Spojevi vodika s negativnim stupnjem oksidacije	628
14.3.1.1. Hidridi solnog karaktera	629
14.3.1.2. Hidridi metalnog karaktera	629
14.3.1.3. Kovalentni hidridi — polimeri	630
14.3.2. Spojevi vodika s pozitivnim stupnjem oksidacije	630
14.4. Izotopi vodika	632
14.5. Orto-vodik i para-vodik	632
14.6. Zadaci	633
15. Elementi 18. (VIIIB) skupine	635
15.1. Plemeniti plinovi	635
15.2. Zadaci	639
16. Elementi 17. (VIIB) skupine. Halogeni elementi	641
16.1. Osobine skupine	641
16.1.1. Pregled spojeva halogenih elemenata	645
16.1.1.1. Spojevi stupnja oksidacije -1	645
16.1.1.2. Stupanj oksidacije 0	649
16.1.1.3. Spojevi s pozitivnim stupnjevima oksidacije	649
16.2. Fluor	656
16.2.1. Stupanj oksidacije -1	657
16.3. Klor	660
16.3.1. Stupanj oksidacije -1	663
16.3.2. Stupanj oksidacije +1	666
16.3.3. Stupanj oksidacije +3 i +4	667
16.3.4. Stupanj oksidacije +5	668
16.3.5. Stupanj oksidacije +7	670
16.4. Brom	672
16.4.1. Stupanj oksidacije -1	673
16.4.2. Spojevi broma s pozitivnim stupnjem oksidacije	673
16.5. Jod	675
16.5.1. Stupanj oksidacije -1	676
16.5.2. Spojevi joda s pozitivnim stupnjem oksidacije	677
16.6. Medusobni spojevi halogenih elemenata	679
16.7. Zadaci	679
17. Elementi 16. (VIB) skupine. Halkogeni elementi	683
17.1. Osobine skupine	683
17.1.1. Pregled spojeva halkogenih elemenata	688
17.1.1.1. Spojevi stupnja oksidacije -2	688

	Sadržaj	
17.1.1.2. Spojevi stupnja oksidacije -1	689	
17.1.1.3. Stupanj oksidacije 0	690	
17.1.1.4. Spojevi stupnja oksidacije +2	690	
17.1.1.5. Spojevi stupnja oksidacije +3	690	
17.1.1.6. Spojevi stupnja oksidacije +4	691	
17.1.1.7. Spojevi stupnja oksidacije +6	693	
<b>17.2. Kisik</b>	<b>694</b>	
17.2.1. Stupanj oksidacije -2	697	
17.2.2. Stupanj oksidacije -1	705	
17.2.3. Stupanj oksidacije -1/2	708	
<b>17.3. Sumpor</b>	<b>708</b>	
17.3.1. Stupanj oksidacije -2	711	
17.3.2. Stupanj oksidacije -1 i ostali negativni stupnjevi oksidacije	714	
17.3.3. Stupanj oksidacije +1	715	
17.3.4. Stupanj oksidacije +2	715	
17.3.5. Stupanj oksidacije +3	716	
17.3.6. Stupanj oksidacije +4	717	
17.3.7. Stupanj oksidacije +6	719	
17.3.8. Tiokiseline	728	
<b>17.4. Selen</b>	<b>730</b>	
<b>17.5. Telur</b>	<b>733</b>	
<b>17.6. Polonij</b>	<b>734</b>	
<b>17.7. Zadaci</b>	<b>734</b>	
<b>18. Elementi 15. (VB) skupine. Skupina dušika</b>	<b>739</b>	
<b>18.1. Osobine skupine</b>	<b>739</b>	
18.1.1. Pregled spojeva elemenata 15. skupine	744	
18.1.1.1. Spojevi s negativnim stupnjevima oksidacije	745	
18.1.1.2. Spojevi s pozitivnim stupnjevima oksidacije	746	
<b>18.2. Dušik</b>	<b>753</b>	
18.2.1. Stupanj oksidacije -3	754	
18.2.2. Stupanj oksidacije -2	759	
18.2.3. Stupanj oksidacije -1	760	
18.2.4. Stupanj oksidacije -1/3	761	
18.2.5. Stupanj oksidacije +1	762	
18.2.6. Stupanj oksidacije +2	764	
18.2.7. Stupanj oksidacije +3	766	
18.2.8. Stupanj oksidacije +4	768	
18.2.9. Stupanj oksidacije +5	770	
18.2.10. Ostali spojevi dušika	773	
<b>18.3. Fosfor</b>	<b>775</b>	
18.3.1. Stupanj oksidacije -3	777	
18.3.2. Stupanj oksidacije +1	778	
18.3.3. Stupanj oksidacije +3	779	
18.3.4. Stupanj oksidacije +4	781	
18.3.5. Stupanj oksidacije +5	782	
<b>18.4. Arsen</b>	<b>789</b>	
18.4.1. Stupanj oksidacije -3	790	
18.4.2. Stupanj oksidacije +3	791	
18.4.3. Stupanj oksidacije +5	793	
<b>18.5. Antimon</b>	<b>794</b>	
18.5.1. Stupanj oksidacije -3	795	
18.5.2. Stupanj oksidacije +3	796	
18.5.3. Stupanj oksidacije +5	797	
<b>18.6. Bizmut</b>	<b>798</b>	
18.6.1. Stupanj oksidacije +3	799	
18.6.2. Stupanj oksidacije +5	801	
<b>18.7. Zadaci</b>	<b>801</b>	
<b>19. Elementi 14. (IVB) skupine. Skupina ugljika</b>	<b>805</b>	
<b>19.1. Osobine skupine</b>	<b>805</b>	
19.1.1. Pregled spojeva elemenata 14. skupine	809	

	Sadržaj	
19.1.1.1. Spojevi s negativnim stupnjem oksidacije	809	
19.1.1.2. Spojevi stupnja oksidacije +2	810	
19.1.1.3. Spojevi stupnja oksidacije +4	811	
<b>19.2. Ugljik</b>	<b>816</b>	
19.2.1. Negativni stupnjevi oksidacije	819	
19.2.2. Stupanj oksidacije +2	821	
19.2.3. Stupanj oksidacije +4	824	
<b>19.3. Silicij</b>	<b>828</b>	
19.3.1. Negativni stupanj oksidacije	830	
19.3.2. Stupanj oksidacije +4	831	
<b>19.4. Germanij</b>	<b>842</b>	
19.4.1. Spojevi germanija	843	
<b>19.5. Kositar</b>	<b>844</b>	
19.5.1. Stupanj oksidacije +2	845	
19.5.2. Stupanj oksidacije +4	847	
<b>19.6. Olovo</b>	<b>849</b>	
19.6.1. Stupanj oksidacije +2	851	
19.6.2. Stupanj oksidacije +4	853	
<b>19.7. Zadaci</b>	<b>855</b>	
<b>20. Elementi 13. (IIIB) skupine. Skupina bora</b>	<b>859</b>	
<b>20.1. Osobine skupine</b>	<b>859</b>	
20.1.1. Pregled spojeva elemenata 13. skupine	863	
20.1.1.1. Stupanj oksidacije +1	863	
20.1.1.2. Stupanj oksidacije +2	864	
20.1.1.3. Stupanj oksidacije +3	864	
<b>20.2. Bor</b>	<b>866</b>	
20.2.1. Negativni stupanj oksidacije	866	
20.2.2. Stupanj oksidacije +3	867	
<b>20.3. Aluminij</b>	<b>875</b>	
20.3.1. Stupanj oksidacije +3	878	
<b>20.4. Galij</b>	<b>882</b>	
<b>20.5. Indij</b>	<b>883</b>	
<b>20.6. Talij</b>	<b>884</b>	
<b>20.7. Zadaci</b>	<b>885</b>	
<b>21. Elementi 2. (IIA) skupine. Zemnoalkalijski metali</b>	<b>887</b>	
<b>21.1. Osobine skupine</b>	<b>887</b>	
21.1.1. Pregled spojeva elemenata 2. skupine	892	
<b>21.2. Berilij</b>	<b>893</b>	
21.2.1. Spojevi berilija	893	
<b>21.3. Magnezij</b>	<b>894</b>	
21.3.1. Spojevi magnezija	896	
<b>21.4. Kalcij</b>	<b>897</b>	
21.4.1. Spojevi kaleija	897	
<b>21.5. Stroncij</b>	<b>900</b>	
21.5.1. Spojevi stroncija	901	
<b>21.6. Barij</b>	<b>901</b>	
21.6.1. Spojevi barija	901	
<b>21.7. Radij</b>	<b>903</b>	
<b>21.8. Zadaci</b>	<b>903</b>	
<b>22. Elementi 1. (IA) skupine. Alkalijski metali</b>	<b>907</b>	
<b>22.1. Osobine skupine</b>	<b>907</b>	
22.1.1. Pregled spojeva alkalijskih metala	911	
<b>22.2. Litij</b>	<b>912</b>	
22.2.1. Spojevi litija	912	
<b>22.3. Natrij</b>	<b>913</b>	
22.3.1. Spojevi natrija	914	
<b>22.4. Kalij</b>	<b>916</b>	
22.4.1. Spojevi kalija	916	
<b>22.5. Rubidij i cezij</b>	<b>917</b>	
<b>22.6. Zadaci</b>	<b>918</b>	

	Sadržaj	
<b>23. Opće karakteristike d- i f-elemenata</b>	921	
23.1. s, d i f-elektroni prijelaznih i unutarnje prijelaznih elemenata	923	
23.1.1. s-elektroni	928	
23.1.2. d-elektroni	930	
23.1.3. Zaključak	930	
<b>24. Dobivanje metala</b>	933	
24.1. Metali koji se lako dobivaju	934	
24.2. Metali koji se teško dobivaju	936	
24.3. Metali za dobivanje kojih nisu potrebni ekstremni redukcijski uvjeti	937	
24.4. Zadaci	938	
<b>25. Elementi 3. (IIIA) skupine. Skupina skandija</b>	939	
25.1. Osobine skupine	939	
25.2. Skandij	941	
25.3. Itrij	942	
25.4. Zadaci	942	
<b>26. Elementi 3. (IIIA) skupine. Lantanidi i aktinidi</b>	945	
26.1. Lantanidi	945	
26.1.1. Osobine skupine	945	
26.1.2. Odvajanje lantanida	948	
26.1.3. Dobivanje lantanida	949	
26.1.4. Spojevi lantanida	950	
26.1.4.1. Stupanj oksidacije +2	950	
26.1.4.2. Stupanj oksidacije +3	950	
26.1.4.3. Stupanj oksidacije +4	951	
26.2. Aktinidi	952	
26.2.1. Osobine skupine	952	
26.2.2. Spojevi aktinida	953	
26.2.2.1. Stupanj oksidacije +3	953	
26.2.2.2. Stupanj oksidacije +4	954	
26.2.2.3. Stupanj oksidacije +5 i +6	954	
26.2.3. Dobivanje i odvajanje aktinida	954	
26.3. Torij	955	
26.4. Uran	956	
26.4.1. Spojevi urana	957	
26.5. Zadaci	959	
<b>27. Elementi 4. (IVA) skupine. Skupina titana</b>	961	
27.1. Osobine skupine	961	
27.1.1. Pregled spojeva elemenata 4. skupine	963	
27.2. Titan	964	
27.2.1. Rasprostranjenost i dobivanje	964	
27.2.2. Spojevi titana	965	
27.2.2.1. Stupanj oksidacije +2	966	
27.2.2.2. Stupanj oksidacije +3	966	
27.2.2.3. Stupanj oksidacije +4	967	
27.3. Cirkonij	969	
27.3.1. Spojevi cirkonija	969	
27.4. Hafnij	970	
27.5. Zadaci	971	
<b>28. Elementi 5. (VA) skupine. Skupina vanadija</b>	973	
28.1. Osobine skupine	973	
28.1.1. Pregled spojeva vanadija, niobija i tantala	975	
28.2. Vanadij	976	
28.2.1. Spojevi vanadija	976	
28.2.1.1. Stupanj oksidacije +2	976	
28.2.1.2. Stupanj oksidacije +3	977	
28.2.1.3. Stupanj oksidacije +4	978	
28.2.1.4. Stupanj oksidacije +5	979	
28.3. Niobij	980	
28.4. Tantal	981	
28.5. Zadaci	982	

	Sadržaj	
<b>29. Elementi 6. (VIA) skupine. Skupina kroma</b>	985	
29.1. Osobine skupine	985	
29.1.1. Pregled spojeva kroma, molibdena i volframa	987	
29.1.1.1. Stupanj oksidacije +2	987	
29.1.1.2. Stupanj oksidacije +3	987	
29.1.1.3. Stupanj oksidacije +4	987	
29.1.1.4. Stupanj oksidacije +5	988	
29.1.1.5. Stupanj oksidacije +6	988	
29.2. Krom	989	
29.2.1. Spojevi kroma	990	
29.2.1.1. Stupanj oksidacije +2	990	
29.2.1.2. Stupanj oksidacije +3	990	
29.2.1.3. Stupanj oksidacije +6	993	
29.2.1.4. Perokso-spojevi kroma	995	
29.3. Molibden	996	
29.3.1. Spojevi molibdena	996	
29.4. Volfram	998	
29.4.1. Spojevi volframa	999	
29.5. Zadaci	1001	
<b>30. Elementi 7. (VIIA) skupine. Skupina mangana</b>	1003	
30.1. Osobine skupine	1003	
30.1.1. Pregled spojeva mangana, tchinacija i renija	1005	
30.2. Mangan	1006	
30.2.1. Spojevi mangana	1007	
30.2.1.1. Stupanj oksidacije +2	1007	
30.2.1.2. Stupanj oksidacije +3	1008	
30.2.1.3. Stupanj oksidacije +4	1009	
30.2.1.4. Stupanj oksidacije +6	1010	
30.2.1.5. Stupanj oksidacije +7	1010	
30.3. Tchinacij	1011	
30.4. Renij	1011	
30.4.1. Spojevi renija	1012	
30.5. Zadaci	1013	
<b>31. Elementi 8., 9. i 10. (VIIIA) skupine. Trijada željeza</b>	1015	
31.1. Opće osobine	1015	
31.1.1. Pregled spojeva elemenata trijade željeza	1018	
31.2. Željezo	1024	
31.2.1. Dobivanje sirova željeza i čelika	1025	
31.2.2. Kemijiske svojstva željeza	1028	
31.2.3. Spojevi željeza	1029	
31.2.3.1. Spojevi stupnja oksidacije +2	1029	
31.2.3.2. Spojevi stupnja oksidacije +3	1031	
31.2.3.3. Kompleksni spojevi željeza	1033	
31.2.3.4. Spojevi stupnja oksidacije +6	1036	
31.3. Kobalt	1036	
31.3.1. Spojevi kobalta	1037	
31.3.1.1. Spojevi stupnja oksidacije +2	1037	
31.3.1.2. Spojevi stupnja oksidacije +3	1039	
31.3.1.3. Kompleksni spojevi kobalta	1040	
31.4. Nikal	1041	
31.4.1. Spojevi nikla	1043	
31.4.1.1. Spojevi stupnja oksidacije +2	1043	
31.4.1.2. Spojevi stupnja oksidacije +3	1044	
31.4.1.3. Kompleksni spojevi nikla	1045	
31.5. Zadaci	1046	
<b>32. Elementi 8., 9. i 10. (VIIIA) skupine. Platinski metali</b>	1049	
32.1. Opće osobine platinskih metala	1049	
32.2. Odvajanje, dobivanje i upotreba platinskih metala	1052	
32.3. Spojevi platinskih metala	1055	
32.3.1. Skupina rutenij-osmij	1055	

## Sadržaj

32.3.2. Skupina rodij-iridij	1058
32.3.3. Skupina paladij-platina	1061
32.4. Zadaci	1066
<b>33. Elementi 11. (IB) skupine. Skupina bakra</b>	<b>1067</b>
33.1. Osobine skupine	1067
33.1.1. Pregled spojeva elemenata 11. skupine	1069
33.2. Bakar	1072
33.2.1. Spojevi bakra	1073
33.2.1.1. Spojevi bakra stupnja oksidacije +1	1074
33.2.1.2. Spojevi bakra stupnja oksidacije +2	1076
33.2.1.3. Spojevi bakra stupnja oksidacije +3	1079
33.3. Srebro	1079
33.3.1. Spojevi srebra	1081
33.3.1.1. Spojevi srebra stupnja oksidacije +1	1081
33.3.1.2. Spojevi srebra stupnja oksidacije +2	1084
33.3.1.3. Spojevi srebra stupnja oksidacije +3	1085
33.4. Zlato	1085
33.4.1. Spojevi zlata stupnja oksidacije +1	1086
33.4.2. Spojevi zlata stupnja oksidacije +3	1087
33.5. Zadaci	1088
<b>34. Elementi 12. (IIB) skupine. Skupina cinka</b>	<b>1091</b>
34.1. Osobine skupine	1091
34.1.1. Pregled spojeva elemenata 12. skupine	1093
34.2. Cink	1096
34.2.1. Spojevi cinka	1098
34.3. Kadmij	1101
34.3.1. Spojevi kadmija	1101
34.4. Živa	1104
34.4.1. Spojevi žive	1105
34.4.1.1. Spojevi žive stupnja oksidacije +1	1106
34.4.1.2. Spojevi žive stupnja oksidacije +2	1107
34.5. Zadaci	1110
<b>35. Kombinirani zadaci</b>	<b>1113</b>
<b>Kazalo</b>	<b>1119</b>
<b>Naša izdanja</b>	<b>1143</b>



## UVOD

## 1.1. PRIRODNE ZNANOSTI I KEMIJA

Znaniost koja se bavi proučavanjem prirode tj. prirodnih pojava nazivamo *prirodnom znanosti*. Tri osnovne prirodne znanosti jesu fizika, kemija i biologija. Kemija proučava tvari od kojih je sastavljen svemir. Ispituje njihov sastav i svojstva te njihovu unutrašnju strukturu. Kemija istražuje promjene tvari – reakcije, kojima su tvari podvrgnute u prirodi, laboratorijima ili u tehnički. Ispituje mehanizam tih reakcija. Fizika, međutim, proučava stanja tvari i promjene tih stanja, tj. proučava energiju i njezine transformacije. Kako se pri kemijskim reakcijama zbivaju i energijske promjene, to su područja istraživanja kemije i fizike toliko povezana da se obje znanosti klasificiraju kao *fizičke znanosti*.

Na temelju te definicije kemije i fizike mogu se definirati kemijske i fizičke pojave, odnosno kemijske i fizičke promjene tvari. Pri *kemijskoj promjeni* bitno se mijenja sastav tvari, tj. produkt kemijske promjene nije više ista tvar kao ona prije kemijske promjene. Pri *fizičkoj promjeni* mijenja se samo energijsko stanje tvari, a sastav tvari može ostati nepromijenjen.

Za kemijsku promjenu vezana je i fizička promjena, tj. promjenom sastava tvari mijenja se i njezino energijsko stanje. Dakle, kemijsku promjenu prati fizička promjena. Isto tako, fizička promjena može izazvati kemijsku promjenu. Na primjer, zagrijavanjem plinske žice u plinskom plamenu žica se usije i odašije svjetlost, a da se pri toj žici tvarno ne mijenja. Dakle, usijavanjem plinske žice nastaje fizička promjena, žica se ugrije na visoku temperaturu i isijava svjetlost, a nakon te promjene tvarno se ne mijenja. Međutim, zagrijavanjem magnezijiske žice u plinskom plamenu žica se također usije, ali nakon toga izgara u bijeli prah isijavajući intenzivnu svjetlost. Očito je da zagrijavanjem magnezijiske žice u plamenu nastaje fizička promjena koja izaziva kemijsku promjenu, tj. pretvaranje metalnog magnezija u bijeli prah magnezij-oksida. Ta kemijska promjena vezana je za fizičku promjenu isijavanja intenzivne svjetlosti.

Ispitujući strukturu, sastav i svojstva tvari, kao i promjene kojima su te tvari podvrgnute, kemija skuplja i razvrstava nadene činjenice. Iz sličnosti većeg broja činjenica izvodi se općenitija činjenica koja ih obuhvaća. Nazivamo je *prirodnim*

*zakonom.* Na primjer, vrlo točnim ispitivanjima raznih kemijskih spojeva nađeno je da određeni kemijski spoj, bilo kako dobiven, sadrži uvek iste elemente u stalnom omjeru masa. Na temelju tih činjenica otkrio je Proust zakon stalnih omjera masa.

Za tumačenje prirodnih zakona postavljaju se *hipoteze i teorije*. To su slikovite predodžbe ili jednadžbe, kojima se nastoji tumačiti prirodne zakonitosti. Tako Daltonova atomska teorija tumači spomenuti zakon stalnih omjera masa: atomi pojedinih elemenata imaju određenu masu; spajanjem atoma pojedinih elemenata nastaju kemijski spojevi; omjer masa elemenata u kemijskom spoju jednak je omjeru masa pojedinih atoma u tom spoju; kako je broj spojenih atoma stalan, to je i omjer masa stalan.

Zadaća kemijske znanosti da ispituje tvari i tvarne promjene toliko je opširna da se tokom svoga razvijanja podijelila na uža znanstvena područja.

*Anorganska kemija* bavi se proučavanjem svih kemijskih tvari, a među njima i mnogih koje sadrže ugljik.

*Organska kemija* proučava tvari koje sadrže ugljik, a među njima i takve koje su sastavni dijelovi organskog svijeta (životinja i biljaka).

*Fizička kemija* proučava međusobnu zavisnost kemijskih i fizičkih promjena, te nužno zadire u područja anorganske i organske kemije.

*Analitička kemija* bavi se proučavanjem onih kemijskih i fizičkih procesa kojima se može zaključiti kvalitativni i kvantitativni kemijski sastav ispitivane tvari.

*Biokemija* se bavi proučavanjem tvari i kemijskih promjena u živom organizmu pa je tjesno povezana s prva četiri područja kemije.

*Kemijska tehnologija* proučava metode i naprave koje služe u tehnici za dobivanje anorganskih i organskih proizvoda potrebnih za različite ljudske djelatnosti.

*Nuklearna kemija* proučava reakcije u kojima sudjeluju atomske jezgre (nukleusi).



## 1.2. Medunarodni sustav jedinica

19

### 1.2. MEĐUNARODNI SUSTAV JEDINICA

Svojstva prirodnih pojava (tvorevina i zbivanja) koja se mogu mjeriti jesu *fizičke veličine*. Za izražavanje vrijednosti fizičkih veličina služe *mjerne jedinice*.

*Medunarodni sustav jedinica* nadograđen je na sistem metar-kilogram-sekunda-amper i kratko se obilježava sa *SI* (System International d'Unités). Iako je propisan zakonom (Zakon o mernim jedinicama i mjerilima od 31. IV 1976), ipak upotreba SI-jedinica nije još potpuno provedena. Još uvek se katkada upotrebljava sistem centimetar-gram-sekunda. Međutim, naš zakon propisuje isključivu primjenu SI-jedinica počevši od 1981. godine. Zato ćemo se u daljnjem tekstu ove knjige služiti jedino SI-jedinicama i onima koje su uz njih dopuštene.

U tablici 1-I navedene su *osnovne SI-jedinice*, zatim najvažnije *izvedene SI-jedinice i dopuštene jedinice* uz SI-jedinice. U tablici su dane oznake ili simboli (koji se najčešće upotrebljavaju) i dimenzije fizičkih veličina, kao i oznake i definicije njihovih jedinica. U tablici 1-II navedeni su ekvivalenti za prijelaz nekih drugih jedinica u SI-jedinice.

*Osnovne SI-jedinice i njima pripadne veličine* jesu:

duljina – metar	termodinamička temperatura – kelvin
masa – kilogram	intenzitet svjetlosti – kandela
vrijeme – sekunda	količina ili množina tvari – mol
električna struja – amper	

Medunarodni sustav (SI) i zakon dopuštaju i upotrebu višekratnika jedinica, tj. decimalnih umnožaka SI-jedinica. Takve jedinice zovemo *decimalnim jedinicama*. Nazivi decimalnih jedinica tvore se tako da se ispred naziva SI-jedinice stavi prefiks (predmetak). Oznaka decimalne jedinice tvori se tako da se pred oznaku SI-jedinice stavi oznaka prefiksa. Prefiks predstavlja broj, tj. faktor koji pomnožen jedinicom daje njezin višekratnik. Dakle SI-jedinice (osnovne i izvedene) s prefiksima također se smatraju jedinicama Medunarodnog sustava. SI-prefiksi jesu:

faktor	prefiks	oznaka	faktor	prefiks	oznaka
$10^{18}$	eksa	E	$10^{-1}$	deci	d
$10^{15}$	peta	P	$10^{-2}$	centi	c
$10^{12}$	tera	T	$10^{-3}$	mili	m
$10^9$	giga	G	$10^{-6}$	mikro	μ
$10^6$	mega	M	$10^{-9}$	nano	n
$10^3$	kilo	k	$10^{-12}$	pišto	p
$10^2$	hekti	h	$10^{-15}$	femto	f
10	deka	da	$10^{-18}$	ato	a

Na primjer:  $10^3 \text{ m} = \text{km}$ ,  $10^{-9} \text{ m} = \text{nm}$ ,  $10^{-12} \text{ J} = \text{pJ}$ ,  $10^6 \Omega = \text{M}\Omega$ ,  $10^{-3} \text{ m}^3 = (10^{-1} \text{ m})^3 = (\text{dm})^3 = \text{dm}^3$  itd.

Međutim, decimalna SI-jedinica mase tvori se od jedinice gram (g), a ne od osnovne SI-jedinice kilogram (g =  $10^{-3}$  kg). Na primjer:  $10^{-6} \text{ g} = \mu\text{g}$ , itd.

*Dimenzija* fizičke veličine njezin je opis u oznakama osnovnih fizičkih veličina. Prema tome, jedinice se mogu mijenjati, ali dimenzije ne, jer su dimenzije utvrđene *definicijom* fizičke veličine.

TABLICA 1-I  
Fizičke veličine i jedinice Međunarodnog sustava (SI)

Fizička veličina	Naziv	Znak	Naziv	Znak	Jedinica	Definicija	Dimenzija fizičke veličine
<i>Osnovne jedinice</i>							
duljina	$l$	meter	$m$	$m$			
masa	$m$	kilogram	$kg$	$s$			
vrijeme	$t$	sekunda	$s$				
električna struja	$I$	ampere (amper)	$A$				
temperatura, termodynamička	$T$	kelvin	$K$				
jačina (intenzitet) svjetlosi	$I_v$	candela (kandela)	$cd$				
možnina jedinici ili količina ivari	$n$	mol	$mol$				

*Izvedene jedinice*

energija; rad	$E, W, W$	joule (džul)	$J$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} = N \cdot m$	$ml^2 t^{-2}$
silnična sila	$F, G$	newton (nijun)	$N$	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$	$ml^2 t^{-2}$
električni potencijal (napon)	$E, \epsilon, V, U$	volt	$V$	$= WA^{-1} = JA^{-1} \cdot s^{-1} = JC^{-1}$	$ml^2 t^{-3} J^{-1}$
električni naboј	$Q, q$	coulomb (kulon)	$C$	$A \cdot s$	$It$
električni otpor	$R$	ohm (om)	$\Omega$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} A^{-2} = VA^{-1}$	$ml^2 t^{-2} J^{-2}$
električna vodljivost	$G$	siemens (simenos)	$S$	$kg^{-1} m^{-2} s^3 A^2 = \Omega^{-1}$	$m^{-1}$
frekvencija (čestotlost)	$v$	herz (herc)	$Hz$	$1/\text{C}$	$t^{-1}$
temperatura, Celsiusova	$r$	stupanj, Celsiusov	$^{\circ}C$	$T/K = T/K - 273,15$	
površina (obujam)	$A$	kvadratni metar	$m^2$		
gustota (obujamska masa)	$\rho$	kilogram po kubičnom metru	$kg \cdot m^{-3}$		
brzina	$v, c, u, w$	metar u sekundi	$m \cdot s^{-1}$		
titak, pritisak	$p$	pascal (paskal)	$Pa$	$N \cdot m^{-2} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$	$ml^{-3}$
ubrzanje; teže	$a; g$	metar u sekundi na kvadrat	$m \cdot s^{-2}$		$lt^{-2}$

Uvod

## 1.2. Međunarodni sustav jedinica

TABLICA 1-I (ostavak)

Fizička veličina	Naziv	Znak	Naziv	Znak	Jedinica	Definicija	Dimenzija fizičke veličine
stoga topilina	$P$	watt (vat)	$W$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} = J \cdot s^{-1}$			$ml^2 t^{-3}$
specifični topinski kapacitet	$q_v, Q$	joule po kilogramu	$J$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$			$ml^2 t^{-2}$
entalpija	$H$	joule po kelvinu	$J$	$J \cdot K^{-1}$			$lt^{-2} T^{-1}$
entropija	$S$	joule po kelvinu	$J$	$J \cdot K^{-1}$			$ml^2 t^{-2} T^{-1}$
Gibbsova energija ili slobodna entalpija	$G$	joule (džul)	$J$	$J$			$ml^2 t^{-2}$
unutrašnja energija	$M$	kilogram po molu	$kg \cdot mol^{-1}$	$kg \cdot mol^{-1}$			$ml^2 t^{-2}$
molarna masa	$M_m, M_{y_m}$	kilogram po molu	$kg \cdot mol^{-1}$	$kg \cdot mol^{-1}$			$ml^2 t^{-2}$
molarni volumen	$c$	mol u jedinici volumena	$mol \cdot m^{-3}$	$mol \cdot m^{-3}$			$ml^{-3}$
konzentracija (molarna)	$C$	farad	$F$	$A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-1} = As \cdot V^{-1} = C \cdot V^{-1}$			$l^2 \cdot t^4 \cdot m^{-1} \cdot l^{-1}$
električni kapacitet	$H$	weber (weber)	$Wb$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = Vs$			$ml^2 t^{-2} J^{-1}$
magnetski tok	$B$	tesla	$T$	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = Vs \cdot m^{-2}$			$ml^{-2} t^{-1}$
gustota magnetskog toka							

Neke od iznimno dopuštenih jedinica izvan SI

Fizička veličina	Naziv jedinice	Znak	Fizička veličina	Naziv jedinice	Znak	Odnos prema SI-jedinici
volumen	litra	$L$	tona	$L = 10^{-3} m^3$	$1$	$1/12$ mase atoma
vrijeme	minuta	$min$	unilicirana atomska jedinica mase	ugličika C-12	$60 s$	
	sat	$h$	bar	$10^3 Pa$		
	dan	$d$	sat = 3 600 s			
	(tjedan)		eV	$1,60 \cdot 10^{-19} J$		
masa						
	(mjesec)					
	(godina)					
	tona	$t$				
	unilicirana atomska jedinica mase	$t = 10^3 kg$				
tlak	bar					
energija	elektronvolt					

21

TABLICA 1-II  
Preračunavanje nekih mjernih jedinica u SI-jedinice

Fizička veličina	Jedinica	Ekvivalent u SI
duljina	ångström (angstrom), Å mikron, $\mu$ milimikron, $\mu\mu$ gram po kubičnom centimetru dyn (din) atmosfera (atm) = 760 mmHg 1 mmHg = 1 Torr bar	$10^{-10} \text{ m}$ $10^{-6} \text{ m} = \mu\text{m}$ $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$ $10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ $10^{-5} \text{ N}$ 101 325 Pa 133,322 387 Pa $10^6 \text{ Pa}$ $10^{-7} \text{ J}$ 4,184 J 101,328 J
gustoća sila tlak, pritisak		
energija	I. T.-kalorija po gramu i kelvinu	$4,1868 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
specifični toplinski kapacitet		

### 1.3. MATERIJA, MASA I ENERGIJA

Svemir je sastavljen od materije, koja je neprestano u gibanju. *Materija* postoji u dva oblika:

- kao *čestice* (elementarne i složenije) i njihove agregacije, koje nazivamo *tvarima*. Taj oblik materije karakterizira fizička veličina *masa* (tj. masa mirovanja),
- kao *polje sila* (gravitacijsko, elektromagnetsko, jako i slabo nuklearno), koje karakterizira fizička veličina *energija*.

Oba su oblika materije čvrsto povezana medusobnom pretvorbom. Odnos medu masom i energijom matematički je izražen *Einsteinovom jednadžbom ekvivalencije mase i energije* (ALBERT EINSTEIN, 1905):

$$E = m c^2 \quad (1-1)$$

gdje je  $E$  ukupna energija (energija mirovanja + kinetička energija),  $m$  je masa i  $c$  je brzina svjetlosti jednaka  $(2,997\,924\,58 \pm 0,000\,000\,012) \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  (u vakuumu) ili približno  $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ .

Drugim riječima, sve što ima masu mirovanja (elementarna čestica ili složeni sustav) ima energiju mirovanja, koja je dana odnosom (1-1). Kako je brojčana vrijednost konstante proporcionalnosti u odnosu (1-1) vrlo velika ( $c^2 \approx 10^{17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ ), to je očito da maloj masi mirovanja odgovara vrlo velika energija mirovanja. Tako masi mirovanja od 1 kg odgovara golema energija mirovanja od oko sto bilijuna kJ:

$$E = m c^2 = 1 \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = 9 \cdot 10^{16} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 9 \cdot 10^{16} \text{ J.}$$

Uzmemo li da se izgaranjem 1 kg kvalitetnog ugljena oslobodi toplina od  $3 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ , onda je energija koja odgovara masi mirovanja od 1 kg ekvivalentna masi ugljena od tri milijuna tona:

$$\frac{9 \cdot 10^{13} \text{ kJ}}{3 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}} = 3 \cdot 10^9 \text{ kg} = 3 \cdot 10^6 \text{ t.}$$

Kad god se, dakle, oslobodi energija iz nekog fizičkog sustava, prijelazom iz odredene mikrostrukture u strukturu manje energije mirovanja, mora se smanjiti

### 1.2. Međunarodni sustav jedinica

ukupna masa tog sustava u skladu s jednadžbom ekvivalencije mase i energije (1-1).

Masu tvari mjerimo vagom, a vaganje se temelji na privlačnoj sili kojom Zemlja privlači tijelo. Dakle:

$$F = mg \quad (1-2)$$

gdje je  $F$  = sila privlačenja,  $m$  = masa,  $g$  = ubrzanje slobodnog pada. Odатле je:

$$F_1 : F_2 = m_1 g : m_2 g = m_1 : m_2,$$

tj. mase tvari odnose se kao *težine*. Drugim riječima, na uravnoveženoj vagi masa tvari jednaka je standardnoj masi utega. Prema tome, vaganjem određujemo masu tvari.

Iako se ubrzanje slobodnog pada na površini Zemlje mijenja, a time se mijenja i težina tvari, ipak geografski položaj ne utječe na određivanje mase tvari vaganjem, jer promjena sile teže djeluje i na vaganu tvar i na uteg, pa se taj utjecaj poništava.

Sila teža, a time i apsolutna težina tvari, mijenja se zbog toga što Zemlja nije pravilna kugla, već je na polovima spljoštena. Prema Newtonovu općem zakonu gravitacije mase se medusobno privlače silom nazvanom *gravitacija*. Gravitacija je upravno razmjerna masama i obrnuto razmjerna kvadratu udaljenosti ( $r$ ) masa:

$$F = G \frac{m_1 \cdot m_2}{r^2} \quad (1-3)$$

gdje je  $G$  gravitacijska konstanta i ima vrijednost  $(6,6720 \pm 0,0041) \cdot 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$ . Kako je *težina* sila kojom Zemlja privlači tijelo, to je:

$$\text{težina} \sim \frac{(\text{masa tvari}) \cdot (\text{masa Zemlje})}{(\text{udaljenost tvari od središta Zemlje})^2}.$$

Drugim riječima, apsolutna težina tvari na površini Zemlje nije stalna, jer — zbog spljoštenosti Zemlje na polovima — nije stalna udaljenost tvari od središta Zemlje.

## ČISTE TVARI

### 2.1. VRSTE TVARI

Bilo koji stupanj organizacije (sredenosti) materije naziva se *tvar* ili *substancija*. Već jednostavnim ispitivanjem lako se možemo uvjeriti da se tvari u prirodi mogu podijeliti u dvije skupine:

1. *Homogene tvari*, koje su u svakom djeliću iste, npr. čisto željezo, bakar, sumpor, kristal kuhinjske soli, kristal modre galice, morska voda, otopina šećera, zrak, zlato za nakit, benzin itd.

2. *Heterogene tvari*, koje su sastavljene od međusobno odijeljenih djelića homogenih tvari (*heterogeni sistem*). Tako je poznati kamen granit sastavljen od triju homogenih tvari: tvrdih kristaliča kremena, sjajnih ljuskica tinjca i bijelih kristaliča glinenca. Ili, sivo željezo sadrži sitne kristaliće crnog grafita uklopljene među sjajnim srebrnastim kristalima željeza. Ili, mljekovo se sastoji od tekućine u kojoj plivaju mikroskopski sitne kuglice masti i čestice kazeina. Nadalje, dim je sastavljen od sitnih čestica ugljika u izgarnim plinovima itd.

Prema tome, heterogene tvari jesu *heterogene smjese* raznih homogenih tvari. Osnovne su karakteristike svake smjese: sastav smjese je promjenljiv; svaka tvar smjese zadržava svoja karakteristična svojstva; svojstva smjese ovise o količini i o svojstvima tvari koje ju tvore; pojedine sastojke smjese možemo odijeliti pogodnim operacijama.

*Homogene tvari* možemo dalje podijeliti u dvije skupine:

a) *Čiste tvari* ili *čiste substancije* jesu homogene tvari točno određenoga i stalnog kemijskog sastava i drugih karakterističnih konstantnih svojstava. Čisto željezo ima uvijek gustoću  $7,86 \text{ g/cm}^3$  i talište  $1535^\circ\text{C}$ , bijelo je poput srebra, mekano i magnetično. Ili, kristal kuhinjske soli ima uvijek kockast (ili oktaedarski) kristalni oblik, bezbojan je, ima uvijek istu topljivost u vodi pri određenoj temperaturi, po kemijskom sastavu je natrij-klorid itd. Isto vrijedi za bakar, sumpor i modru galicu. Takve čiste tvari nazivamo i *kemijskim tvarinama* ili *substancijama*.

b) *Homogene smjese* ili *otopine* jesu homogene tvari sastavljene od smjese čistih tvari. To su otopine, kao morska voda (vodena otopina natrij-klorida i

mnogih drugih kemijskih tvari), otopina šećera (smjesa vode i šećera), otopina alkohola (smjesa vode i alkohola), benzin (smjesa raznih ugljikovodika) itd.

Homogenim smjesama pripadaju i tzv. čvrste ili kristalne otopine. To su homogene smjese čistih tvari u čvrstom, odnosno kristalnom stanju. Npr., imamo čvrstu otopinu selena u sumporu, koja za razliku od žutog sumpora ima žuto-smeđu boju; zatim kristalnu otopinu daju kalij-permanganat i kalij-perklorat te kalij-klorid i rubidij-klorid, kao i mnogi karbonati i sulfati; zlato za nakit čvrsta je otopina srebra u zlatu itd.

Konačno su homogene smjese i smjese raznih plinovitih čistih tvari, to su plinske smjese. Najjednostavniji primjer imamo u zraku, koji je uglavnom smjesa dušika i kisika.

Homogene smjese isto kao i heterogene možemo posebnim operacijama rastaviti na sastavne tvari, tj. na čiste tvari. Kako se kemija bavi istraživanjem čistih tvari, to je dobivanje čistih tvari iz njihovih homogenih i heterogenih smjesa jedna od osnovnih zadaća kemijskog rada.

## 2.2. RASTAVLJANJE TVARI NA ČISTE TVARI

Za odjeljivanje čistih tvari iz njihovih homogenih ili heterogenih smjesa služi nam frakcioniranje. Postupak frakcioniranja sastoji se u tome da raznim postupcima odjeljimo od istraživane tvari jedan dio, tzv. frakciju, i tu operaciju, ako je potrebno, uzastopno ponavljamo. Ako je frakcija uvijek identična u osobinama s ostatkom i istraživanom tvari, istraživana je tvar čista. Ako je pak frakcija drugih osobina, istraživana je tvar smjesa (ako tijekom frakcioniranja nisu nastale kemijske promjene u sastavu smjesa). U tom slučaju ispitivanu tvar rastavljamo u frakcije pogodnim postupcima, ispitujemo osobine pojedinih frakcija, ako je potrebno te frakcije dalje rastavljamo u nove frakcije istim ili drugim postupcima, i to tako ponavljamo dok dobivena frakcija nema osobine čiste tvari, tj. stalna kemijska i fizička svojstva.

Za frakcioniranje čvrstih tvari obično služe mehanički postupci:

1. Otopanje topljivih tvari u pogodnom otapalu i odjeljivanje otopljenog od neotopljenoga filtriranjem, sedimentiranjem ili centrifugiranjem.

2. Filtriranjem se odjeljuju suspenzije, tj. suspendirane tvari, tzv. talog, od tekućine ili otopine. Na filtru zaostaje ostatak ili talog, a kroz filter prolazi filtrat. Pore običnih filtera velike su nekoliko mikrometara ( $2$  do  $5 \mu\text{m}$ ), a tzv. ultrafiltera nekoliko nanometara. Filteri su obično od papira, porculana i stakla, a ultrafilteri od pergamenta. Na isti način mogu se filtrirati i plinske heterogene smjese kroz filter od vate (plinske maske).

3. Sedimentiranje i plivanje služi za odjeljivanje takvih suspenzija kod kojih je suspendirana tvar znatno specifički teža, odnosno lakša od tekuće tvari, tako da se slegne na dno, odnosno ispliva na površinu tekućine. Uzastopni postupak sedimentiranja i odlijevanja tekućine iznad taloga nazivamo dekantiranjem.

4. Centrifugiranje je sedimentiranje pod utjecajem znatne centrifugalne sile, čime se znatno poveća sedimentacijska moć, ali ne i brzina stvaranja taloga. Kod ručnih centrifuga ona je do 100 puta veća od sile teže, a kod motornih centrifuga s otprilike 30 000 okreta/minutu do 10 000 puta. Kod ultracentrifuga

## 2.2. Rastavljanje tvari na čiste tvari

ta sila je veća i 600 000 puta od sile teže. Zbog toga se centrifugiranje upotrebljava za odjeljivanje vrlo finih suspenzija.

5. Dijализiranjem se odjeljuju topljive tvari od koloidnih otopina, tj. od čestica veličine  $10^{-9}$  do  $10^{-7} \text{ m}$ . Takve koloidne čestice ne prolaze kroz membrane vrlo sitnih pora, a otopljenje tvari prolaze. To je zapravo izluživanje, odnosno ispiranje koloida od topljivih tvari uzastopnim obnavljanjem otapala s druge strane membrane.

6. Flotacijom se odjeljuju hidrofobne čvrste tvari od hidrofilnih pomoću zračne pjene uzrokovane strujanjem zraka kroz suspenziju kojoj su obično dodane pogodne organske tvari za lakše stvaranje pjene i za povećanje hidrofobnosti. Na hidrofobnu tvar, tj. onu koju ne natapa voda, hvataju se mjehurići zraka, nose je na površinu tekućine (makar je i specifično teža od hidrofilne tvari), odakle se može odijeliti. Hidroforna tvar, koju natapa voda, zaostane suspendirana.

7. Magnetsko odjeljivanje moguće je primijeniti kad se u smjesi nalazi magnetična tvar.

Evo i ostalih važnih postupaka frakcioniranja:

8. Destilacijom se odjeljuju tekuće, lakše hlapljive tvari iz otopina, a zaostanu teško hlapljive tvari. Postupnim hvatanjem frakcija, tzv. frakcijskom destilacijom, moguće je postupno odijeliti tvari s vrlo bliskim vreljistem. Više puta je potrebno destilaciju obavljati kad je tlak smanjen. To je tzv. vakuum-destilacija, koja se provodi kada se tvar raspada destilacijom u uvjetima normalnog tlaka.

9. Kondenzacija služi, uz destilaciju, za odjeljivanje tekućih tvari, a osobito kao frakcijska kondenzacija, jer se u smjesi para najprije kondenziraju pare tvari koje najčešće hlapaju.

10. Sublimaciju je izravan prijelaz iz čvrstog u plinovito stanje i obratno, te se njome odjeljuju tvari koje sublimiraju od ostalih tvari (npr. jod,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  itd.).

11. Frakcijskom kristalizacijom odjeljuju se čiste tvari koje kristaliziraju iz taljevin ili otopina. Kristali, naime, imaju drukčiji sastav od preostale otopine i obično su već prviem kristalizacijom čiste tvari. Operaciju kojom ih ponovno otopimo i kristaliziramo nazivamo rekristalizacijom.

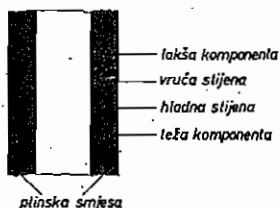
12. Frakcijsko otapanje moguće je kod tvari različnih topljivosti. Opreznim radom mogu se na taj način odijeliti i čiste tvari vrlo slične topljivosti.

13. Frakcijskom difuzijom rastavljaju se plinske smjese. Osniva se ona na različitoj brzini difuzije raznih plinovitih čistih tvari kroz stijene s vrlo finim porama. Plinovi manje molekulske mase brže difundiraju od onih većih molekulske mase, jer se molekule posljednjih polaganije gibaju. Naime, pri istoj temperaturi ista je kinetička energija i lakih i teških molekula pa je brzina lakih molekula veća:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{m_1 v_1^2}{2} = \frac{m_2 v_2^2}{2}$$

$$v_1^2 : v_2^2 = m_2 : m_1 \quad (2-1)$$

14. *Termodifuzijom* se također rastavljaju plinske smjese, a osniva se na tome da se lakši dijelovi smjese skupljaju uz zagrijani dio dvostrukе cijevi, u kojoj se nalazi plin, a teži dijelovi smjese uz hlađeni dio. Na taj način skupljaju se lakša komponenta u gornjem, a teža u donjem dijelu cijevi (sl. 2.1). Termodifuzija osobito služi za odjeljivanje izotopa (K. CLUSIUS).



Sl. 2.1. Termodifuzija

15. *Kromatografija* je tehnička razdvajanja čistih tvari u homogenoj smjesi. Osniva se na različitoj moći adsorpcije čistih tvari iz otopine ili plinske smjese na sitnim česticama čvrstih tvari (adsorbens), kao što su gel silikatne kiseline i aluminij-hidroksid. Kada je adsorbens u obliku stupca u vertikalnoj staklenoj cijevi (koloni), postupak odjeljivanja iz otopina naziva se *kromatografijom u stupcu* ili koloni. Kada se, međutim, adsorbens nalazi kao tanak sloj na ravnoj ploči, metoda se naziva *tankoslojnom kromatografijom*. Adsorbirane čiste tvari razdvajaju se na adsorbensu pogodnim otapalima. Kada se adsorpcija u koloni provodi iz smjese čistih tvari u stanju pare, odnosno plina, metoda se naziva *plinskom kromatografijom*. Tada kao otapalo za razdvajanje adsorbiranih pojedinih čistih tvari služi pogodan plin, npr. helij. Kromatografija je dobila ime po grčkoj riječi *chroma*, što znači boja, jer su prva razdvajanja izvedena iz smjese obojenih tvari. Obavio ih je ruski botaničar M. S. CVET.

### 2.3. SVOJSTVA ČISTIH TVARI

Već smo spomenuli da su čiste tvari homogene tvari određenog i stalnog kemijskog sastava i drugih određenih i stalnih svojstava ili osobina. Ta svojstva čistih tvari možemo podijeliti u dvije skupine:

Fizička svojstva čistih tvari očituju se pri njihovim fizičkim promjenama. Takva fizička svojstva mogu biti karakteristična ako ne ovise o veličini, odnosno stanju razdjeljenja ispitivanog uzorka. Karakterističnim fizičkim svojstvima pripadaju:

- gustoća
- tvrdća
- talište i vrelište
- kristalni oblik
- kalavost
- topljivost
- električna i toplinska vodljivost itd.

Na primjer, obična sol je kemijskim sastavom natrij-klorid i dolazi u praktičnom životu kao fino sinjavljena kuhinjska sol, kao kristalna sol u tehničke

### 2.4. Vrste čistih tvari

svrhe i kao kamena sol lijepo izraženih velikih kristala. Svi ti uzorci soli imaju istu gustoću od  $2,163 \text{ g/cm}^3$ , tale se pri  $803^\circ\text{C}$ , topljivošt im je  $35,86 \text{ g}$  u  $100 \text{ g}$  vode pri  $18^\circ\text{C}$ , kristali imaju tvrdoću oko 2 na Mohsovoj skali tvrdoće, kristali su kocke (ili oktaedri) uvijek iste kalavosti uzduž ploha paralelnih plohami kristala, tako da su kalavoču dobiveni kristaliči istog oblika kao i veći kristal. Kristal soli slabo vodi toplinu, a vrlo slabo električnu struju.

Boju tvari možemo samo djelomično smatrati karakterističnim fizičkim svojstvom jer obično ovisi o stanju razdjeljenja tvari: boja postaje svjetlija s porastom razdjeljenja. Tako je krupno kristaliziran živa-oksid crvene boje, a sitno kristaliziran žut.

Međutim, mora se naglasiti da su karakteristična fizička svojstva *karakteristične konstante čistih tvari* uz točno određene vanjske uvjete i točno određeno agregatno stanje tvari. Tako je, kemijski sastav leda, vode i vodene pare isti, ali su fizička svojstva različita.

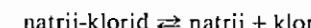
Fizička svojstva tvari, koja su neovisna u količini tvari, jesu *intenzivna svojstva*, npr. gustoća, talište i vrelište, itd. Svojstvo, pak koje je upravno razmjerno količini tvari, jest *ekstenzivno svojstvo*, npr. volumen, masa, ukupna energija itd.

Kemijska svojstva čistih tvari očituju se prilikom njihovih kemijskih promjena, tj. kada pri kemijskim reakcijama prelaze u druge tvari. Običnu sol možemo električnom strujom pretvoriti u mekan metalni natrij i zelenožut plinoviti klor. Ili, željezo ima kemijsko svojstvo da se otapa u kiselinama i da se na vlažnom zraku prevlači slojem rde, tj. pretvara se u željezo-hidroksid. Zlato, međutim, tog svojstva nema, pa se ne mijenja ni na zraku ni u kiselinama (osim zlatotopke), tj. njegovo je tipično kemijsko svojstvo da ne stupa u kemijsku reakciju sa zrakom i kiselinama.

### 2.4. VRSTE ČISTIH TVARI

2.4.1. Elementarne tvari i kemijski spojevi. Vidjeli smo da je obična sol čista tvar ili kemijska tvar, jer ima određen i stalni kemijski sastav (natrij-klorid) i određena konstantna fizička i kemijska svojstva. Međutim, spomenuli smo kao kemijsko svojstvo te čiste tvari da je možemo električnom strujom pretvoriti u dvije druge čiste tvari s točno određenim i stalnim fizičkim i kemijskim svojstvima a to su metalni natrij i plinoviti klor. Jednostavnim pokusom možemo pokazati da metalni natrij i plinoviti klor kemijskom reakcijom (natrij izgara u kloru uz pojavu svjetlosti) opet natrag daju bijeli natrij-klorid. Na analogni način možemo čistu tvar živa-oksid zagrijavanjem pretvoriti u dvije čiste tvari, i to metalnu sjajnu živu i bezbojan plinoviti kisik. Obratno, zagrijavanjem žive u prisutnosti kisika možemo ponovno dobiti crveni živa-oksid.

Očito je, dakle, da su čiste tvari natrij-klorid i živa-oksid rastavljene sponutnim kemijskim reakcijama na takve čiste tvari koje se drugim kemijskim reakcijama ponovno mogu spojiti u natrij-klorid i živa-oksid. Te kemijske reakcije možemo kratko prikazati ovako:

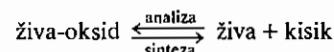


Međutim, čiste tvari natrij, klor, živa i kisik ne mogu se kemijskom reakcijom rastaviti na druge čiste tvari drugog kemijskog sastava. Prema tome, imamo dvije vrste čistih tvari:

— jednostavne čiste tvari, koje se ne mogu kemijskim postupcima rastaviti na druge čiste tvari drugog kemijskog sastava; nazivamo ih i *elementarnim tvarima* (natrij, klor, živa, kisik);

— složene čiste tvari, koje se mogu kemijskom reakcijom rastaviti na elementarne tvari odnosno mogu nastati kemijskom reakcijom iz tih elementarnih tvari; nazivamo ih *kemijskim spojevima* (natrij-klorid, živa-oksid itd.).

Kemijsku reakciju rastavljanja kemijskog spoja na elementarne tvari nazivamo *analizom* (grč. *analýo* = raščlanjujem), a obratnu reakciju nastajanja kemijskog spoja nazivamo *sintezom* (grč. *sýnthesis* = sastavljanje):



**2.4.2. Atom i kemijski element.** Kazali smo da je tvar organizirani (sredeni) oblik postojanja materije. Materiju, naime, čine izvanredno sitne čestice. Do sada je otkriveno više od 200 takvih *elementarnih čestica*. Smatra se da su najelementarnije čestice *kvarkovi* (v. str. 589) i *elektroni*. Njihovim udruživanjem nastaju ostale složenije vrste čestica, od kojih za kemijsku važnost ima čestica koju nazivamo *atom*. Atom je složene strukture (v. str. 128), koja mu omogućuje da se spaja s drugim atomima i tako izgrađuje tvari i određuje njihova kemijska i fizička svojstva. Udržavanjem istovrsnih atoma nastaju jednostavne čiste tvari ili *elementarne tvari*, a spajanjem raznovrsnih atoma nastaju složene čiste tvari ili *kemijski spojevi*.

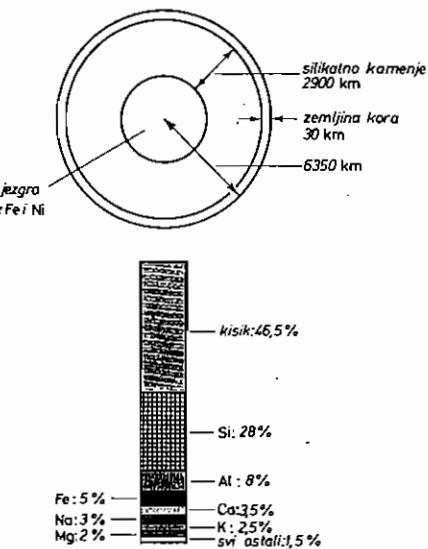
Skup svih istovrsnih atoma u prirodi (svemiru) nazivamo *kemijskim elementom*. Drugim riječima, kemijski element je *vrsta atoma*. Dakle, u elementarnoj tvari spojeni su atomi istog kemijskog elementa, dok su u kemijskim spojevima spojeni atomi različitih elemenata u točno određenim omjerima. Prema tome, kemijski elementi pojavljuju se u prirodi u obliku elementarnih tvari i kemijskih spojeva. Dakle, elementarna tvar je jedan od oblika postojanja kemijskog elementa u prirodi. Usprkos tome, elementarna tvar obično se naziva *kemijskim elementom*. Ovisno o vrsti veze među atomima, elementarne su tvari *metali* (kovine) i *nemetali* (nekovine).

Budući da su sve tvari izgradene od atoma elemenata, to je *zadaća kemijske znanosti* da ispituje kemijske elemente, tj. njihove elementarne tvari i kemijske spojeve, kao i kemijske promjene kod kojih nastaju kemijski spojevi iz elementarnih tvari i obratno, te pretvorbe jednih spojeva u druge spojeve.

Do danas je poznato 109 vrsta atoma odnosno kemijskih elemenata (v. str. 595), više od 600 njihovih elementarnih tvari i milijuni njihovih kemijskih spojeva. Elemente možemo svrstati u niz po rastućim masama njihovih atoma koji počinje s elementom vodikom a završava, za sada, sa 109. elementom. Pri običnoj temperaturi i tlaku elementarne tvari 11 elemenata su plinovi (vodik, kisik, dušik, fluor, klor, helij, neon, argon, kripton, ksenon i radon), 2 su tekućine (brom i živa), a sve ostale su čvrste tvari.

## 2.4. Vrste čistih tvari

U prirodi je dosad nadeno više od 90 elemenata, a ostali su umjetno dobiveni u laboratoriju. To, međutim, ne znači da se jednog dana neće pronaći ti elementi i u prirodi. Tako je element plutonij najprije umjetno dobitven u laboratoriju, a tek nekoliko godina kasnije naden je u uranskom smolincu gdje mu je maseni udio (v. str. 387) samo oko  $10^{-13}\%$ .



Sl. 2.2. Vjerojatna struktura Zemlje i sastav Zemljine kore (F. W. Clarke); uz simbole elemenata naznačeni su maseni udjeli

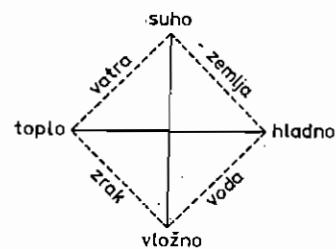
*Obilnost kemijskih elemenata* u prirodi vrlo je različita. Tako prema F. W. Clarkeu (sl. 2.2) polovica mase Zemljine kore i njezine atmosfere otpada na kisik, četvrtina na silicij, a tek četvrtina na sve ostale elemente, koji se prema opadajućoj obilnosti mogu svrstati ovim redom: aluminij, željezo, kalcij, natrij, kalij, magnezij, titan, vodik itd. Ugljik, koji je prisutan u svim organskim spojevima i bez kojeg ne bi bilo života, sudjeluje s udjelom mase manjim od 0,1%.

Svi elementi odnosno njihovi atomi imaju *internacionalna latinska imena*, no oni najčešći u prirodi, čije su elementarne tvari od davnine poznate, imaju u nas i *narodna imena*. Tako uz latinska imena elemenata ferrum, cuprum, plumbum, stannum, hydrargyrum, argentum, aurum, sulphur, carboneum itd. imamo i narodna imena željezo, bakar, olovko, kositar, živa, srebro, zlato, sumpor, ugljik itd.

Početkom 19. stoljeća predložio je švedski kemičar JÖNS JAKOB BERZELIUS tzv. *kemijske simbole* elemenata, tj. kratice njihovih imena. Simbol je početno slovo, uz, eventualno, još jedno slovo latinskog imena elementa. Tako su za navedene elemente simboli: Fe, Cu, Pb, Sn, Hg, Ag, Au, S i C. Takav sustav kemijskih simbola vrlo je važan u kemiji jer omogućuje ne samo jednostavno i skraćeno označavanje elemenata već i spojeva i kemijskih reakcija.

**2.4.3. Povijest pojma elementa i kemijskog simbola.** Pojam elementa star je više od 2000 godina, iako ne u takvom obliku kako je definiran u ovoj knjizi. Već je grčki filozof Tales u 7. stoljeću prije naše ere mislio da su sve tvari sastavljene od jedne osnovne tvari — elementa. Za njega je osnovni element voda. Međutim, njegov suvremenik Anaksimandar uzimao je da je zrak osnovni element, koji razrjeđivanjem daje vatruru, a zgušćivanjem tekuće i čvrste tvari. Heraklit je tvrdio da je vatra osnovna materija, a njegov suvremenik Enopedoklo u 5. stoljeću pr. n. e. postavio je nanku o četiri elementa uvezši uz vodu kao elemente zrak, vatruru i zemlju. Miješanjem tih četiri elemenata u raznim omjerima nastaju razne tvari u prirodi. Oko stotinu godina kasnije prihvaća Enopedoklova nauku o četiri elementa jedan od najvećih grčkih filozofa Aristotel. On je uveo još i peti element, eter. Prema Aristotelu materija ima četiri osnovna svojstva, i to: suho i vlažno, toplo i hladno. Slaganjem tih svojstava dobijen se svojstva četiri elementa: voda je vlažna i hladna, zemlja je suha i hladna, zrak je topao i vlažan, vatrura je suha i topla. Tako drvo sadrži dva elementa, zemlju i zrak, jer se zagrijavanjem

pretvara u čvrsti pepeo ili ugljen i u plinovite tvari. Ta četiri elementa mogu se pretvarati jedan u drugoga promjenom svojih svojstava. Dovodenjem topline hladnoj vodi pretvara se ona u topao zrak (vodenu paru) ili, pustimo li da se voda ispari, u zemlju (soli koje su bile otopljene u prirodnjoj vodi!) itd. Vidimo, dakle, da su za Aristotela važnija četiri svojstva tvari koja reprezentiraju čvrsto, tekuće i plinovito stanje i gorenje. Drugim riječima, Aristotelovi elementi više se odnose na stanje nego na vrste materije, i to prema ovoj shemi.



Aristotelova nauka o elementima održala se još u cijelom srednjem vijeku, iako je u to vrijeme bilo otkriveno i poznato dosta elemenata u današnjem smislu riječi. Tako imamo dokaza da su zlato, srebro, bakar, željezo i oovo bili poznati već 3000 godina pr. n. e., dok su arsen, antimон и živa otkriveni oko 1500 godina pr. n. e. Čini se da je glavni razlog takvom stanju znanosti bio taj što se znanstvenici nisu toliko zanimali za kemijsko znanost koliko za dobivanje metala i pretvaranje manje plemenitih metala u zlato (*alkemija* i *alkemičari*), kao i za pripremu hlekova (*iatrokemiija* i *iatrokemičari*).

Tek pojavom engleskog prirodoslovca ROBERTA BOYLEA u 17. stoljeću počinje doba kemijske znanosti. U svojoj knjizi »*Chymista scepticus*«, koja je izšla 1661, Boyle daje prvu točniju definiciju elementa kao osnovne tvari koja se ne može rastaviti na jednostavnije tvari niti se može izgraditi od jednostavnijih tvari. Time Boyle udara temeljc današnje kemijske znanosti i ruši staro alkemičko učenje pretvaranja neplremenitih kovina u zlato. Zbog toga se s pravbom Boyle smatra ocem kemijske znanosti. Sredinom prošlog stoljeća prvi je ukazao na razliku pojma element i pojma jednostavna tvar ruski kemičar DMITRIJ IVANOVIĆ MENDELJEJEV.

Pri kraju 18. stoljeća daje francuski kemičar ANTOINE LAURENT LAVOISIER [Lavoazje] prvu tablicu od 33 elemenata (kojoj su, na žalost, kao elementi i toplina i svjetlost) u knjizi »*Traité Élémentaire de Chimie*« (1789. god.) i točno definira pojam kemijskog spoja.

Označivanje elemenata, odnosno metala i raznih kemijskih spojeva (otkrivenih prije i za vrijeme alkemista) kratkim simbolima datira još od početka srednjeg vijeka. Tako je sedam poznatih metala onog vremena identificirano sa sedam onda poznatih nebeskih tijela (Sunčeva sistema) i označeno njihovim simbolima:

Sunce	Mjesec	Saturn	Mars	Venera	Jupiter	Merkur
zlato	srebro	ollo	željezo	bakor	kositar	živa
○	)	᳚	○	♀	፩	᳚

Daljnji su simboli tog vremena bili:

vatra	zrak	zemlja	voda	sumpor	sol	ocot	potošo
△	△	▽	▽	ω	⊖	✚	○

Tek potkraj 18. stoljeća počeli su kemičari upotrebljavati početna slova imena elemenata i kemijskih spojeva. Današnji sustav kemijskih simbola uveo je, kako smo već spomenuli, JÓNS JAKOB BERZELIUS. 1813. Berzeliusov sistem nisu odmah primihvali svi kemičari onog vremena. Jedan od najvećih protivnika bio mu je engleski kemičar JOHN DALTON. On je imao svoju simboliku za elemente i kemijske spojeve. npr.:

## 2.5. Zakoni kemijskog spajanja po masi

vodik	kisik	dušik	ugljik	sumpor	fosfor
○	○	○	●	⊕	⊗
voda	ugljik- oksid	dušik- oksid	karbonatna kiselina	sulfitna kiselina	fosfatna kiselina
○○	●○	○○○	○○●	○⊕○	○⊗○

## 2.5. ZAKONI KEMIJSKOG SPAJANJA PO MASI

Postoje četiri zakona koji određuju izgradnju kemijskih spojeva od elemenata, odnosno prema kojima se atomi elemenata spajaju u kemijske spojeve. To su:

**2.5.1. Zakon o održanju mase.** Otkrio ga je potkraj 18. stoljeća francuski kemičar A. L. LAVOISIER i glasi:

Nikakve promjene ne mogu se opaziti u ukupnoj masi svih tvari koje sudjeluju u nekoj kemijskoj reakciji.

Drugim riječima, za vrijeme neke kemijske reakcije ne mijenja se ukupna masa svih tvari koje sudjeluju u toj reakciji. Zbog toga se taj zakon naziva *zakonom o održanju mase*.

Lavoisier je otkrio navedeni zakon, jer je uveo u kemiju vagu i druge postupke mjerjenja. Zato se s pravom naziva osnivačem suvremene kemije.

Njemački kemičar H. LANDOLT potvrdio je oko 100 godina nakon Lavoisiera, početkom 20. stoljeća, točnost tog zakona veoma preciznim mjerjenjem mase reakcijske posude s reakcijskim sistemom prije i poslije kemijske reakcije. Točnost tih mjerjenja bila je  $1:10^7$ , tj. u reakcijskoj smjesi mase  $10\text{ g}$  mogla bi se opaziti promjena mase od svega  $10^{-6}\text{ g}$ . Međutim, nikakve promjene u masi sistema nakon kemijske reakcije Landolt nije ustanovio na velikom broju kemijskih reakcija. Drugim riječima, zakon je prema Landoltovim eksperimentima ispravan 1 na 10 000 000. To znači da zakon ne mora biti ispravan pri još većoj točnosti mjerjenja mase.

I stvarno, prema Einsteinovoj jednadžbi ekvivalencije mase i energije (1-1) mora pri svakoj kemijskoj reakciji u kojoj dolazi do promjene energije doći i do odgovarajuće promjene mase prema jednadžbi:

$$m = E/c^2.$$

Tako se, pri izgaranju  $10\text{ g} = 10^{-2}\text{ kg}$  fosfora razvija toplinska energija od  $2,4 \cdot 10^5\text{ J}$ . Toj energiji odgovara gubitak mase od

$$m = 2,4 \cdot 10^5\text{ kg m}^2\text{ s}^{-2}/(3 \cdot 10^8\text{ ms}^{-1})^2 = 2,7 \cdot 10^{-12}\text{ kg} = 2,7 \cdot 10^{-9}\text{ g}.$$

Kako je, dakle, gubitak mase pri kemijskim reakcijama tako malen da ga ne možemo ustanoviti vaganjem, to i dalje možemo smatrati da je zakon o održanju mase, definiran u svom prvotnom obliku, ispravan za kemijske reakcije.

Ako je, međutim, reakcijski sistem potpuno zatvoren, pa se iz njega ne gubi energija, onda je suma mase i energije podijeljena kvadratom brzine svjetlosti u izoliranom sistemu uvijek stalna. Dakle, ukupna masa i energija u svemiru je stalna. To je *zakon o održanju materije*.

**2.5.2. Zakon stalnih omjera masa.** Otkrio ga je 1799. francuski kemičar JOSEPH PROUST [Prust] i glasi:

Neki određeni kemijski spoj uvijek sadrži iste kemijske elemente spojene u istom stalnom omjeru masa.

Ili, atomi elemenata spajaju se u kemijske spojeve u stalnim omjerima masa.

Analiziramo li, dakle, različite uzorce jednog te istog kemijskog spoja, pripremljenog na različite načine, i odredimo li masene udjele (v. str. 387) elemenata koji čine taj kemijski spoj, rezultat će biti uvijek isti.

Pripremamo li npr. žuti olovo-oksid zagrijavanjem rastaljenog olova na zraku ili žarenjem olovo-karbonata, ili žarenjem olovo-nitrata, analizom bilo kojeg uzorka naći ćemo da je maseni udio olova uvijek 92,83% a kisika 7,17%, odnosno da se 100 g olova spaja sa 7,721 g kisika u žuti olovo-oksid. Isto tako možemo analizom bilo kojeg uzorka čiste vode naći da je voda sastavljena od kisika i vodika i da je maseni udio kisika 88,81% a vodika 11,19%. Dakle, spajanjem 11,19 g vodika s 88,81 g kisika uvijek ćemo dobiti 100 g vode:

$$11,19 \text{ g vodika} + 88,81 \text{ g kisika} \rightarrow 100 \text{ g vode.}$$

Uzmemo li 11,19 g vodika i 100 g kisika, lako se možemo uvjeriti da će ponovno nastati 100 g vode, a preostat će nespojeno 11,19 g kisika:

$$11,19 \text{ g vodika} + 100 \text{ g kisika} \rightarrow 100 \text{ g vode} + 11,19 \text{ g kisika},$$

tj. ponovno se spojilo sa 11,19 g vodika samo 88,81 g kisika u 100 g vode.

Šezdeset godina nakon objavljuvanja zakona o stalnim omjerima masa potvrđio je njegovu ispravnost vrlo preciznim mjeranjima belgijski kemičar J. S. STAS. On je pripremio na četiri razna načina srebro-klorid i našao je da 100 g srebra daje 132,843 g, 132,848 g, 132,842 g, 132,849 g srebro-klorida, tj. razlika je svega 6 g na 100 000 g srebra što se mora svesti na eksperimentalne pogreške.

Već smo spomenuli da se čistim tvarima smatraju takve tvari koje imaju stalan kemijski sastav. Međutim, usvojeno je da se kao čiste tvari smatraju i takve koje pokazuju vrlo malu promjenljivost u svom sastavu. Tvari stalnoga kemijskog sastava nazivamo *daltonidima* po engleskom kemičaru JOHNU DALTONU, koji je otkrio jedan od zakona kemijskog spajanja i dao teoriju o atomima. Dakle, daltonidi su svi kemijski spojevi konstantnog sastava, kao voda, soli, organski spojevi itd. Tvari, pak, koje pokazuju malu promjenljivost u svom sastavu, koji ovisi o načinu pripreme, nazivaju se *bertolidima* po francuskom kemičaru C. L. BERTHOLLETU, koji je bio veliki protivnik zakona stalnih omjera masa. Bertoldi su mnogi spojevi metala s metalom (intermetalni spojevi), metala s nemetalima (oksiđi, sulfidi i hidridi) i metaloidima. Tako je primjer intermetalni spoj bakra i cinka kojem maseni udio cinka varira od 59 do 67%. Isto tako kemijski sastav željezo-sulfida varira u tijesnim granicama, već prema tome je li prilikom pripreme bilo u malom suvišku željezo ili sumpor. U suvišku željezu nastaje željezo-sulfid s masenim udjelom sumpora od 36,48%, a u suvišku sumporu s masenim udjelom sumpora od 40,79%. Nadalje, maseni udio cinka u cink-oksidu varira unutar 0,03%.

**2.5.3. Zakon umnoženih omjera masa.** Otkrio ga je 1802. engleski kemičar JOHN DALTON i glasi:

Kada dva elementa tvore više nego jedan kemijski spoj, onda su mase jednog elementa u jednostavnim umnoženim omjerima (1:2:3 itd.) s masom drugog elementa.

## 2.5. Zakoni kemijskog spajanja po masi

Za ilustraciju zakona može poslužiti 5 dušikovih oksida, koji nastaju spajanjem atoma elemenata dušika i kisika. Tako se 100 g dušika spaja sa:

- 57 g kisika u didušik-oksid
- 114 g kisika u dušik-oksid
- 171 g kisika u didušik-trioksid
- 228 g kisika u dušik-dioksid
- 285 g kisika u didušik-pentoksid.

Vidimo da se mase kisika koji se spaja s dušikom jedne te iste mase (100 g) odnose kao

$$1:2:3:4:5,$$

što dobivamo dijeljenjem s najmanjom masom (57 g).

Sam Dalton nije mogao provjeriti ispravnost zakona umnoženih omjera sredstvima kojima je raspolagao. No, već nakon nekoliko godina mogao je švedski kemičar Berzelius potvrditi njegovu ispravnost s točnošću od 1%. Mnogo većom točnosti od 0,02% potvrđio je ispravnost zakona 1849. kemičar Stas radovima na oksidima ugljika. On je našao da se 1 g ugljika spaja sa:

- 1,3333 g kisika u ugljik-monoksid,
- 2,6660 g kisika u ugljik-dioksid,

te se mase kisika odnose kao:

$$1:1,9996,$$

tj. razlika je do cijelog broja samo 0,0004.

**2.5.4. Zakon spojnih masa.** Otkrio ga je 1789. njemački kemičar JEREMIAS BENJAMIN RICHTER, a možemo ga izraziti ovako:

Mase dviju elementarnih tvari (ili jednostavni umnošci tih mase) koje reagiraju s nekom trećom elementarnom tvari iste mase reagiraju i medusobno, a isto tako i s nekom četvrtom elementarnom tvari jednake i određene mase.

Tako se 1 g vodika spaja sa 3 g ugljika u metan, a sa 8 g kisika u vodu. Prema tome, 3 g ugljika moraju reagirati sa 8 g kisika. I stvarno, na taj način nastaje ugljik-dioksid. Isto tako mora reagirati 3 g ugljika, odnosno 8 g kisika i s nekom drugom elementarnom tvari odredene ali jednake mase, npr. sa 35,5 g klora, pri čemu nastaju ugljik-tetraklorid, odnosno diklor-oksid.

Maće elementarnih tvari s kojima one ulaze u medusobne kemijske reakcije nazivaju se *spoјnim masama* ili *ekvivalentnim masama*.

## 2.6. DALTONOVA TEORIJA ATOMA

Kvantitativno tumačenje zakona kemijskog spajanja po masi dao je već spomenuti engleski kemičar JOHN DALTON svojom teorijom atoma. Iznio ju je 1808. u knjizi »A New System of Chemical Philosophy«.

Mišljenje da se tvari sastoje od mnoštva vrlo sitnih i dalje nedjeljivih čestica, atoma (grč. *atomos* = nedjeljiv), zastupali su već stari filozofi 5. stoljeća pr. n. e. Leukip i Demokrit. Nasuprot njima grčki filozof Aristotel mislio je da je materija kontinuirana. Sve do 18. stoljeća bilo je premao poznatih činjenica na temelju kojih bi se mogla ocijeniti ispravnost tih dva glodišta. Sredinom 18. stoljeća dao je RUGJER J. BOŠKOVIĆ teoriju da su primarni elementi materije nedjeljive točke bez mase. Različitim grupiranjem tih *točkastih atoma* Bošković objašnjava postojanje i strukturu različitih tvari. Tek otkriće zakona kemijskog spajanja početkom 19. stoljeća omogućilo je J. Daltonu da postavi teoriju atoma kao realnih čestica materije.

Daltonovu atomsку teoriju možemo sažeti u ova četiri postulata:

1. Atomi su realne najsitnije čestice elementa koje mogu sudjelovati u kemijskoj reakciji.
2. Atomi jednog te istog elementa međusobno su slični i jednake mase (no v. str. 60, izotopi).
3. Atomi različitih elemenata imaju različita svojstva i različite su mase (međutim v. str. 582, izobari).
4. Kemijski spojevi nastaju spajanjem atoma dotičnih elemenata.

Ta četiri postulata tumače sva četiri zakona kemijskog spajanja po masi:

Atomi nekog elementa mogu pri kemijskoj reakciji ući u molekule (v. str. 72) kemijskog spoja ili iz njih izaći. Dakle, pri kemijskoj reakciji samo se prerasporeduju atomi između reagirajućih i nastalih tvari, dok je ukupna njihova masa u sistemu ostala nepromijenjena, što i traži zakon o održanju mase.

Spajaju li se atomi elemenata u jednostavnim brojčanim omjerima, ti su brojčani omjeri masa jednakim omjeru masa spojenih atoma. Prema tome su stalni i umnoženi omjeri masa jednakim omjeru apsolutnih masa atoma.

Kako su atomi izvanredno malene čestice, to je i njihova masa izvanredno malena. Prema tome, atom određenog elementa ne možemo vagati i tako odrediti apsolutnu masu atoma. Zato je Dalton uveo pojam *relativne atomske mase* ( $A_r$ ), koju je nazao *atomskom težinom*. Definirao ju je kao omjer mase atoma ( $m_a$ ) elementa i mase atoma vodika ( $m_a(H)$ ):

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

Dalton je, naime, pretpostavio da je vodikov atom najlakši i uzeo ga je kao standard, tj. uzeo je njegovu relativnu atomsku masu kao jedinicu. Međutim, vodik nije zadovoljio kao standard, o čemu će biti kasnije govora (v. str. 83). Kemičari — za razliku od fizičara — iz povijesnih razloga još i danas često zovu relativnu atomsku masu atomskom težinom.

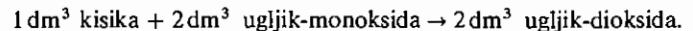
## 2.7. Zakon kemijskog spajanja po volumenu

## 2.7. ZAKON KEMIJSKOG SPAJANJA PO VOLUMENU I AVOGADROV ZAKON

**2.7.1. Gay-Lussacov zakon spojnih volumena.** Francuski kemičar JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC [Ge-Lisák] otkrio je ovaj zakon 1805. određujući volumni udio kisika u zraku tako da je kisik spojio s vodikom u vodu. Pri tom je našao da postoji vrlo jednostavan odnos volumena obaju plinova koji su stupili u kemijsku reakciju:



Ispitujući dalje reakcije između plinova, našao je također da:

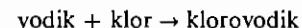


Na temelju tih jednostavnih volumnih odnosa plinova pri kemijskim reakcijama objavio je 1808. *zakon spojnih volumena*:

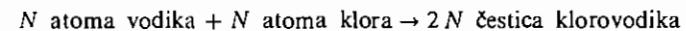
Volumeni plinova koji međusobno reagiraju ili nastaju kemijskom reakcijom stoje u omjeru malih cijelih brojeva kada su mjerena obavljena pri stalnom tlaku i temperaturi.

Otkrićem zakona spojnih volumena, a na temelju već poznatog postulata Daltonove atomske teorije da atomi međusobno reagiraju u jednostavnim cjelobrojnim omjerima, moglo se zaključiti da mora postojati jednostavan odnos između broja atoma prisutnih u plinovima istog volumena pri jednakim uvjetima. Sam Dalton a i Berzelius držali su da svi plinovi jednakog volumena uz iste uvjete sadrže jednak broj atoma. To, međutim, nije bilo u skladu s atomske teorijom.

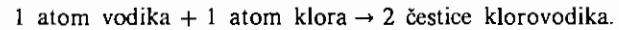
Uzmimo, naime, kao primjer reakciju spajanja vodika i klora u klorovodik, koju možemo prikazati ovako:



Sadrže li isti volumeni jednak broj atoma, vrijedi:



ili:



Međutim, kako svaka od dviju nastalih čestica klorovodika mora sadržavati i vodika i klora, to bi se prema postavci Daltona i Berzeliusa morali atom vodika i atom klora razdijeliti na dva dijela i zatim spojiti u česticu klorovodika. To je pak u suprotnosti s nedjeljivošću atoma u kemijskoj reakciji. Taj problem riješio je 1811. talijanski fizičar AMEDEO AVOGADRO.

**2.7.2. Avogadrova hipoteza o molekulama.** Da rastumači bit Gay-Lussacova zakona spojnih volumena, Avogadro je prepostavio da najmanje čestice nekog plina nisu slobodni atomi, već skupine malog broja atoma. Te skupine atoma nazvao je *molekulama* (lat. molliculus = sitan). Dakle, molekula je najmanja čestica plina koja se kreće naokolo u prostoru kao jedna cjelina. Prema zakonu o održanju mase molekule mora biti jednaka sumi mase atoma koji se u molekuli nalaze.

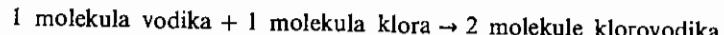
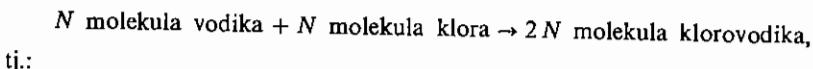
Na temelju te pretpostavke o postojanju molekula Avogadro postavlja hipotezu:

Plinovi jednakog volumena pri istoj temperaturi i tlaku sadrže isti broj molekula.

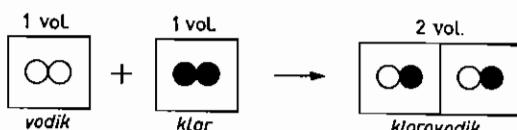
Primjenimo li Avogadrovu hipotezu na spomenuti primjer spajanja vodika i klorovodika, imamo:



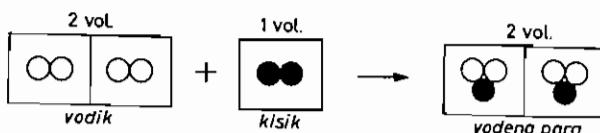
odnosno:



Sadrži li svaka molekula klorovodika po 1 atomu vodika i klorova, svaka molekula vodika i klorova mora sadržavati po 2 atoma vodika, odnosno klorova da bi dale 2 molekule klorovodika. Prema tome, reakciju spajanja vodika i klorova u klorovodik možemo shematski prikazati ovako:

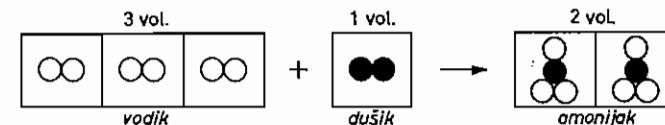


Kako nije ni jednom kemijskom reakcijom utvrđeno da od 1 volumena vodika nastaje više od 2 volumena plinovitoga reakcijskog produkta koji sadrži vodika, to logički moramo zaključiti da molekula vodika sadrži 2 atoma vodika. Isto to utvrđeno je i za ostale plinovite elementarne tvari (osim plemenitih plinova), za kisik, dušik, fluor i klor. Prema tome, možemo kazati da molekula plinovite elementarne tvari sadrži 2 atoma tog elementa (osim kod plemenitih plinova, kod kojih je molekula istovjetna s atomom). Dakle, spajanje vodika i kisika u vodenu paru po volumenu možemo analogno prikazati ovako:



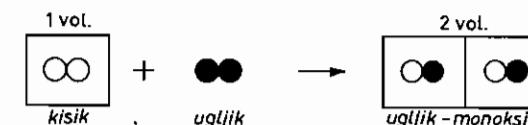
## 2.7. Zakon kemijskog spajanja po volumenu

a spajanje vodika i dušika u amonijak po volumenu ovako:

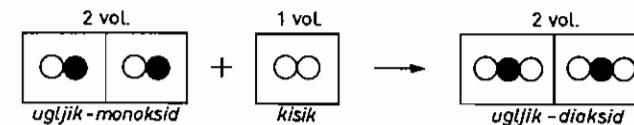


Iz tih dviju shematskih jednadžbi jasno izlazi da molekula vode u vodenoj pari sadrži 2 atoma vodika i 1 atom kisika, a molekula amonijaka 3 atoma vodika i 1 atom dušika.

Gay-Lussaeov zakon i Avogadrova hipoteza vrijede i onda kada uz plinove sudjeluju pri reakciji čvrste i tekuće (kapljivite) tvari. Spajanje plinovitog kisika s čvrstim ugljikom u plinoviti ugljik-monoksid možemo prikazati ovako:



tj. molekula ugljik-monoksida mora sadržavati 1 atom kisika i 1 atom ugljika. Dalje, ugljik-monoksid spaja se s kisikom u ugljik-dioksid po volumenu ovako:



pa možemo zaključiti da molekula ugljik-dioksida mora sadržavati 1 atom ugljika i 2 atoma kisika.

Na taj način možemo iz Gay-Lussacova zakona spojnih volumena i Avogadrove hipoteze odrediti broj atoma u molekuli plina, što je prijevo potrebno da iz ekvivalentne mase odredimo relativnu atomsku masu. Znamo li sada relativnu atomsku masu ( $A_r$ ), možemo iz broja atoma ( $N$ ) u molekuli izračunati i relativnu molekulsku masu ( $M_r$ ), odnosno »molekulsku težinu«, jer je masa molekule ( $m_r$ ) jednaka sumi mase atoma ( $m_a$ ) prisutnih u njoj:

$$m_r = \sum_{i=1}^N m_{a,i}, \quad (2-2)$$

gdje  $i$  označuje svaki pojedini atom, a zbraja se preko svih  $N$  atoma u molekuli. To, naravno, vrijedi i za relativne mase pa je:

$$M_r = \sum_i A_{r,i}. \quad (2-3)$$

Na primjer, kako je:

$$m_r(\text{HCl}) = m_a(\text{H}) + m_a(\text{Cl}),$$

to je:

$$M_r(\text{HCl}) = A_r(\text{H}) + A_r(\text{Cl}),$$

odnosno:

$$M_r(\text{HCl}) = 1,008 + 35,453 = 36,461.$$

Iz iznesenog vidimo kako je važna bila Avogadrova hipoteza za kemiju devetnaestog stoljeća. Međutim, iako je postavljena već 1811, nisu je shvatili kemičari sve do 1858. Tek nakon smrti Avogadra iznio je ponovno njegovu ideju 1858. talijanski kemičar STANISLAO CANNIZZARO, primjenivši je na određivanje atomskih težina. Od tog vremena Avogadrova je hipoteza općenito prihvaćena i potpuno verificirana. Zbog toga Avogadrovu hipotezu danas nazivamo i *Avogadrovim zakonom*.

Iz Avogadrova zakona mogu se izvesti daljnja dva važna zaključka:

1. Ako plinovi istog volumena sadrže isti broj molekula, onda se mase plinova jednakog volumena odnose kao mase molekula tih plinova, odnosno kao relativne molekulske mase tih plinova. Taj zaključak može nam poslužiti da iz gustoće plina odredimo njegovu relativnu molekulsku masu (v. str. 100).

2. Ako različiti plinovi istog volumena sadrže isti broj molekula, onda, obratno, isti broj molekula bilo kojeg plina zauzima u identičnim fizičkim uvjetima isti volumen. Kako se mase istog broja molekula plinova odnose kao relativne molekulske mase tih plinova, plinovi masa izraženih jedinicom gram brojčano jednakih (ili proporcionalnih) relativnim molekulskim masama zauzimaju isti volumen. Taj volumen plina nazivamo *molarnim volumenom* ( $V_m$ ) i on iznosi uz standardne uvjete (temperatura 0 °C i tlak 101 325 Pa) 22,4 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (v. str. 95).

Prije nego priđemo na metode određivanja relativnih atomskih i molekulskih masa, potrebno je da se upoznamo s tri agregatna stanja materije — čvrstom, tekućim i plinovitim — kao i njezinom atomskom i molekulskom strukturonom, što će nam omogućiti da damo suvremenu definiciju elementa, kao i relativne atomske i molekulske mase.

## STRUKTURA ČISTIH TVARI

### 3.1. ATOMSKA STRUKTURA ČVRSTIH TVARI

Prvobitni razvoj atomske teorije osniva se na kemijskim činjenicama. Danas je sigurno utvrđeno da atomi postoje. Glavnu zaslugu za to imaju moderne fizičke metode, a osobito rasipanje rendgenskih zraka i zraka elektrona na kristalima te elektronska mikroskopija na bazi tunelnog efekta. Te metode omogućuju, tako reći, fotografiranje rasporeda molekula i atoma, tj. strukture tvari.

Većina čistih tvari u čvrstom je stanju kristalične prirode. *Kristalična tvar* ima određen volumen i oblik, koje mijenja samo pod utjecajem znatnih sile. Takve kristalične tvari obično dolaze u obliku sitnih kristalića, npr. kao kockice kuhinjske soli. Postoje metode i za pripremu većih kristala, kao što je vrlo polagano isparavanje zasićenih otopina, odnosno vrlo polagano očvršćivanje rastaljenih tvari. Više puta mogu biti kristaliči tvari tako mali da ih jedva primjećujemo golim okom. Tako se upotrebom mikroskopa možemo uvjeriti da su metalne čiste tvari sastavljene od veoma sitnih kristalića koji se drže zajedno.

Ispitivanjem se našlo da kristali imaju ove karakteristike:

Kristal ima određen *geometrijski oblik*. Kutovi među odgovarajućim plohami kristala neke tvari konstantni su i za tu tvar karakteristični.

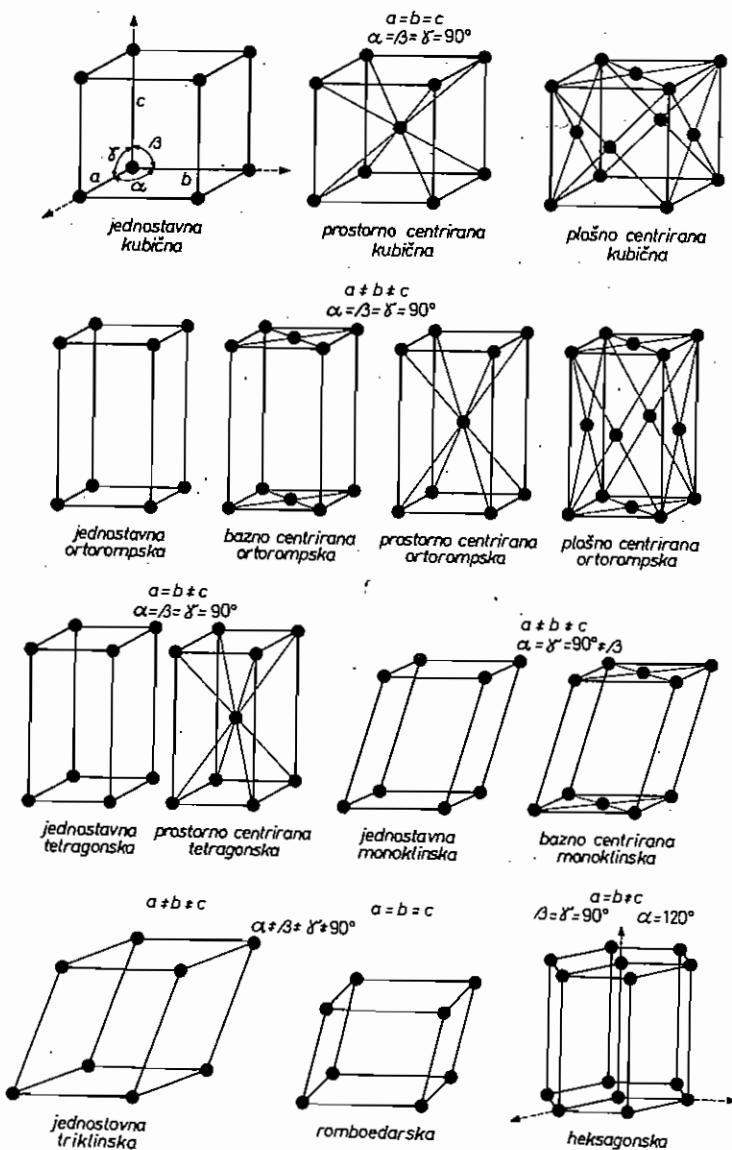
*Kalanjem* kristala nastali dijelovi imaju ravne površine kojih su kutovi također konstantni i karakteristični za dotičnu tvar.

Stanovita svojstva kristala odredene tvari variraju sa *smjerom* u kristalu, već prema tome u kojem je smjeru obavljenje mjerjenje.

Dijelovi nastali sitnjnjem kristala opet su kristalići istih karakteristika. Dakle, očito je da je geometrijski oblik kristala u vezi s njegovom *geometrijskom unutarnjom strukturom*. Drugim riječima, vanjski geometrijski oblik kristala u vezi je s određenim rasporedom njegovih *strukturnih jedinica* — atoma ili molekula. Svaki kristal sastoji se, dakle, od trodimenzionalno pravilno raspoređenih strukturalnih jedinica, a njihov raspored daje karakteristična svojstva i oblik kristala.

*Kristalna struktura* neke tvari, dakle, jest cijelokupni poredak strukturalnih jedinica u tzv. *prostornoj rešetki*. Prostorna rešetka je sustav točaka koje predstavljaju mesta s identičnom okolinom u istom smjeru u kristalu. Najmanji

dio prostorne rešetke, koji ponavljan u tri dimenzije daje cijelu kristalnu rešetku, jest jedinična ili elementarna čelija ili stanica. Prema tome, jedinična čelija kristalne strukture natrij-klorida, koji kristalizira u obliku kocke, također je kockica, jer



Sl. 3.1. Kristalni sistemi i vrste jediničnih čelija kristalnih struktura čvrstih tvari

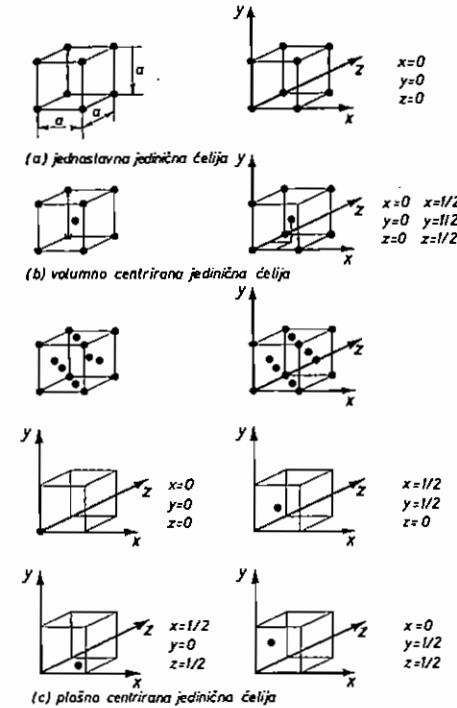
### 3.1. Atomska struktura čvrstih tvari

nizanjem jedne do druge u sva tri smjera u prostoru nastaje velika kocka. Jedinična čelija kristalne strukture sadrži najmanji mogući broj strukturnih jedinica.

Ima četrnaest vrsta jediničnih čelija prostornih rešetki kristalnih struktura čvrstih tvari (sl. 3.1). One spadaju u sedam *kristalnih sistema*:

- *kubični* ili *teseralni*: jedinična čelija je kocka;
- *tetragonski*: kocka je izdužena u jednom smjeru;
- *rompski* ili *ortorompski*: bridovi jedinične čelije također su međusobno okomiti, ali je duljina bridova u sva tri smjera različita;
- *trigonski* ili *romboedarski*: jednaka je duljina bridova u sva tri smjera, ali bridovi međusobno nisu okomiti;
- *monoklinski*: razlikuje se od ortorompskog time što bridovi uzduž jedne osi nisu okomiti s ravninom koju čine druge dvije osi;
- *triklinski*: ni jedna od triju osi nije okomita na bilo koju drugu os;
- *heksagonski*: strukturne jedinice čine šesterokute koji su naslagani jedan povrh drugoga.

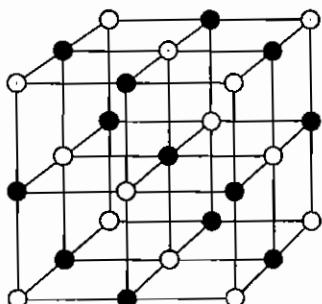
Prema tome, kristalna struktura određena je jediničnom čelijom koja je pak određena *dimenzijama*, tj. razmakom pojedinih strukturnih jedinica, kao i njihovim *rasporedom i brojem* u jediničnoj čeliji (v. sl. 3.2).



Sl. 3.2. Jedinične čelije kubičnog sistema

Na primjer, bakar i srebro kristaliziraju u kubičnom sistemu s »plošno centriranom« jediničnom čelijom, tj. jedinična je čelija kockica na uglovima koje se nalazi 8 atoma bakra, odnosno srebra, a u sredini svake od 6 ploha kockice nalazi se još po 1 atom (sl. 3.2.c). Jedinična čelija određena je, dakle, duljinom brida čelije,  $a$ , brojem atoma koji pripadaju jednoj jediničnoj čeliji i međusobnim položajem atoma, tj. njihovim koordinatama u prostoru. Broj atoma koji pripadaju jediničnoj čeliji dobijemo ovim razmatranjem (sl. 3.2.c): svaki od 8 atoma na uglovima čelije pripada ujedno jediničnim čelijama kojih je 8, pa  $1/8$  svakog atoma na uglu čelije pripada 1 čeliji, tj. od svih 8 atoma na uglovima pripada jednoj čeliji 8 atoma  $\times \frac{1}{8} = \frac{8}{8}$  atoma = 1 atom; nadalje 6 atoma u sredini svake plohe čelije svaki ujedno pripada dvjema čelijama, tj. jednoj čeliji pripada 6 atoma  $\times \frac{1}{2} = \frac{6}{2}$  atoma = 3 atoma. Prema tome, plošno centriranoj jediničnoj čeliji pripadaju 4 atoma. Stavimo li jediničnu čeliju u koordinatni sistem, vidimo (sl. 3.2.e) da su u njemu koordinatama određeni: 1 atom na uglu i 3 atoma na plohamo koje čine taj ugao. Koordinate ta 4 atoma jesu: 0,0,0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2 od duljine  $a$ .

Kao drugi primjer uzimimo kristalnu strukturu željeza s »prostorno ili volumno centriranom jediničnom čelijom (sl. 3.2.b), tj. jedinična čelija kocke ima na 8 uglova po 1 atom i još 1 atom u sredini kocke. Evo i broja atoma koji pripadaju jediničnoj čeliji (sl. 3.2.b): svaki od 8 atoma u uglovima pripada jediničnim čelijama kojih je 8, tj. jednoj čeliji pripada  $\frac{8}{8}$  atoma = 1 atom; 1 atom u sredini čelije pripada samo toj čeliji. Prema tome, prostorno centriranoj jediničnoj čeliji pripadaju 2 atoma. Stavimo li ta 2 atoma, analogno kao u prvom primjeru, u koordinatni sistem, dobijemo ove koordinate: 0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2 od dužine  $a$ .



Sl. 3.3. Jedinična čelija natrij-klorida

Kubična jedinična čelija s dvije vrste atoma jest, npr., ona kristala natrij-klorida (sl. 3.3.). Atomi (odnosno ioni, v. str. 183. i 289) natrija i klorata nalaze se naizmjenično u jediničnoj čeliji. Osam atoma natrija na uglovima čelije podijeljena su na 8 čelija, a šest atoma natrija u sredini ploha podijeljeno je na po 2 čelije. Dakle, broj atoma natrija povezanih s jediničnom čelijom jest  $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$ . Isto tako je svaki od 12 atoma klorata na sredini bridova povezan sa 4 čelije, a onaj u

## 3.1. Atomska struktura čvrstih tvari

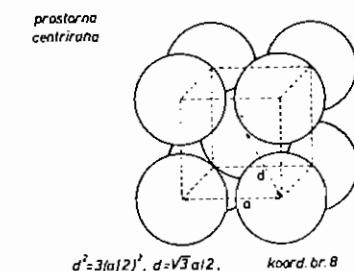
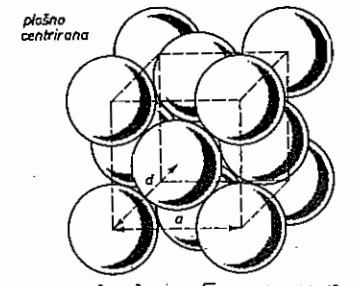
sredini čelije samo s tom čelijom. Dakle, broj atoma klorata povezanih s jediničnom čelijom jest  $\frac{12}{4} + 1 = 4$ . Prema tomu, jedinična čelija ima 4 atoma natrija i 4 atoma klorata.

Razmak strukturnih jedinica možemo odrediti pokusom, kako ćemo vidjeti, a odatle izračunati i promjer ili polumjer doći strukturne jedinice. Takva mjerena pokazala su da su atomi metala i drugih tvari atomske strukture u kristalnim strukturama smješteni jedan do drugog, tj. tako da je što bolje iskorišten prostor kojim atomi raspolažu u dotičnom kristalnom sistemu. Drugim riječima, strukturne jedinice zbijene su jedna do druge, te ovakve kristalne strukture nazivamo *gustum* ili *zbijenim slagalinama* (engl. close-packing).

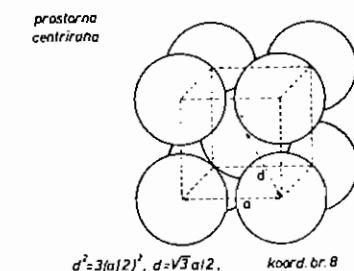
Kod spomenute plošno centrirane strukture imamo *kubičnu najgušću slagalinu* (sl. 3.4). Kod najjednostavnijeg slučaja kubične strukture možemo se nizanjem jediničnih čelija lako uvjeriti da je svaki atom strukture u dodiru sa *šest* drugih atoma. Kod plošno centrirane kubične strukture svaki je atom u dodiru s drugih atoma, dok je kod prostorno centrirane strukture svaki atom u dodiru s *osam* drugih atoma. Broj atoma, koji okružuje svaki pojedini atom, naziva se *koordinacijski broj*: 6, 8, 12. Dakle, najgušću slagalinu imamo kod plošno centrirane rešetke.

Kod jednostavne je kubične slagaline, kako vidimo iz sl. 3.4.

$$d = 2r = a.$$



$$d^2 = 2a^2, \quad d = a/\sqrt{2}, \quad \text{koord. br. 12}$$



$$d^2 = 3(a/2)^2, \quad d = \sqrt{3}a/2, \quad \text{koord. br. 8}$$

Sl. 3.4. Guste slagaline kristalne strukture kubičnog sistema

Kod kubične je plošno centrirane jedinične čelije

$$d = a/\sqrt{2}.$$

Analogno je kod prostorno centrirane jedinične čelije

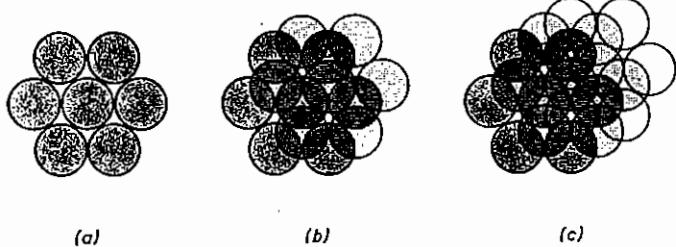
$$d = \sqrt{3}a/2.$$

Volumen kubične jedinične čelije jest  $a^3$ , tj. od jednostavne čelije je  $d^3$ , od prostorno centrirane je  $3^{3/2} \cdot 2^3 \cdot d^3$  a od plošno centrirane je  $2^{3/2} \cdot d^3$ . Masa jedinične čelije određena je brojem njezinih atoma, tj. kod jednostavne čelije je  $m_a$  (ako je  $m_a$  masa atoma), kod prostorno centrirane  $2m_a$  i kod plošno centrirane  $4m_a$ . Gustoća = masa/volumen jednostavne strukture jest  $m_a/d^3$ , prostorno centrirane  $2m_a/3^{3/2} \cdot 2^3 \cdot d^3 = 3^{3/2} m_a/2^2 d^3$  i plošno centrirane  $4m_a/2^{3/2} d^3 = 2^{1/2} m_a/d^3$ . Prema tome, gustoće tih struktura odnose se kao: 1:1,3:1,4 (v. tablicu 3-I). Dakle, plošno centrirana struktura jest najgušća, tj. 40% gušća od jednostavne strukture.

TABLICA 3-I  
Omjer gustoća kubičnih slagalina

	Jednostavna	Prostorno centrirana	Plošno centrirana
volumen = $a^3$	$d^3$	$\frac{2^3 d^3}{3^{3/2}}$	$2^{3/2} d^3$
masa = broj atoma $\times m_a$	$1m_a$	$2m_a$	$4m_a$
gustoća = $\frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$	$\frac{m_a}{d^3}$	$\frac{3^{3/2} m_a}{2^3 d^3}$	$\frac{2^{1/2} m_a}{d^3}$
omjer gustoća	1	1,3	1,4

Zbog toga čiste tvari vrlo rijetko kristaliziraju u jednostavnoj kubičnoj strukturi, kod koje ostaje prilično praznog prostora između atoma. Kod plošno centrirane kubične strukture 74% prostora ispunjeno je atomima (kuglama).

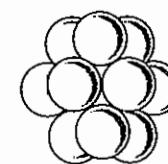


Sl. 3.5. Heksagonska i kubična gušća slagalina

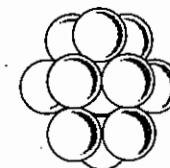
### 3.1. Atomska struktura čvrstih tvari

Uz spomenutu kubičnu plošno centriranu zbijenu slagalinu postoji isto tako heksagonska najgušća slagalina. Za istovrsne strukturne jedinice — atome — prikazana je ta zbijena slagalina na sl. 3.5. Svaki atom zbijeno je okružen sa šest drugih atoma u istoj ravnini (sl. 3.5.a). Drugi sloj atoma smješten je iznad prvog sloja tako da su se atomi drugog sloja priljubili u udubine prvog sloja atoma (sl. 3.5.b). Treći sloj atoma može se sada analogno smjestiti tako da svaki atom trećeg sloja stoji u udubini drugog sloja iznad atoma prvog sloja. Prema tome, četvrti sloj atoma leži analogno iznad atoma drugog sloja itd. Drugim riječima, kod heksagonske guste slagaline imamo niz slojeva abab... Međutim, ako treći sloj atoma ne slažemo tako da se atomi trećeg sloja nalaze u udubinama drugog sloja iznad atoma prvog sloja, već da su smješteni u udubinama drugog sloja, kako je prikazano na sl. 3.5.c, i ako atomi četvrtog sloja dolaze u udubine trećeg sloja upravo iznad atoma prvog sloja, imamo niz slojeva abcabc... koji odgovara kubičnoj plošno centriranoj strukturi (kubična gušća slagalina).

Na sl. 3.6. prikazana je takva heksagonska, a na sl. 3.7. kubična gušća slagalina, gdje su u prvom slučaju tri atoma sloja na vrhu upravo smještena iznad tri atoma sloja na dnu, dok su u drugom slučaju zarotirani za  $60^\circ$  jedni prema drugima.

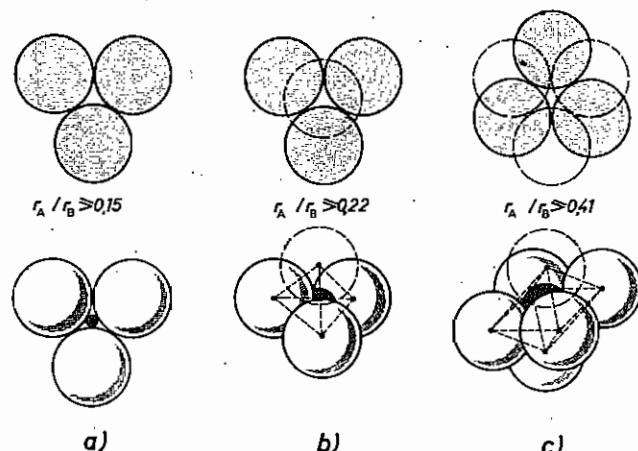


Sl. 3.6. Heksagonska gušća slagalina



Sl. 3.7. Kubična gušća slagalina

Ako se kristalna struktura sastoji od dvije ili više vrsta atoma, kao kod natrij-klorida, manji se atom (odnosno ion) smješta u meduprostore (intersticije) ili šupljine guste slagaline većeg atoma (odnosno iona). Pri tom možemo razlikovati nastale intersticije s obzirom na broj medusobno zbijeno složenih kugala (atoma). Postoje trigonalne šupljine okružene s tri kugle (sl. 3.8.a), zatim tetraedarske sa četiri (b), oktaedarske sa šest (c) i kubične s osam kugala (jednostavna kubična slagalina, v. sl. 3.4). Drugim riječima, oko manjih atoma koordinirani su veći atomi, pa su za navedene slučajevce koordinacijski brojevi: 3, 4, 6 i 8. Stoga govorimo o trigonalnoj, tetraedarskoj, oktaedarskoj i kubičnoj koordinaciji. Koja je od tih koordinacija moguća u određenom slučaju, ovisi o omjeru radijusa manjeg ( $r_A$ ) i većeg atoma ( $r_B$ ). Da bi, naime, atomi A i B bili povezani, oni se moraju »dodirivati«. Taj je uslov ispunjen kada su omjeri radijusa ( $r_A/r_B$ ) za navedene koordinacije: 0,15 i više, 0,22 i više, 0,41 i više, 0,73 i više (v. sl. 3.8). Te su vrijednosti dobivene iz odgovarajućih geometrijskih računa.



Sl. 3.8. Intersticije unutar gусте слагалине

Iz činjenice da su atomi u kristalnoj strukturi zbijeno složeni, možemo zaključiti da su atomi međusobno čvrsto povezani, tj. *međuatomske sile* su vrlo jake.

### 3.2. MOLEKULSKA STRUKTURA ČVRSTIH TVARI

Kristali u kojima su strukturne jedinice molekule jesu *molekulski kristali*. Tipičan primjer molekulskog kristala jest kristal joda, kojemu se molekula sastoji od dva atoma joda. Mjerenjem je nađeno da su atomi joda u molekuli znatno bliže nego atomi joda pojedinih molekula u kristalu. To znači da su atomi joda unutar molekule joda vezani jakim međuatomskim silama, dok su privlačne sile među molkulama mnogo manje. Zbog toga je udaljenost među molekulama u kristalu joda relativno velika, te se volumen kristala pod pritiskom smanjuje i za nekoliko postotaka. Iako se pod pritiskom smanjuje razmak između molekula, razmak među atomima u molekuli se ne mijenja. Zbog slabih privlačnih sile među molekulama oslobadaju se molekule zagrijavanjem kristala i odlaze u okolicu kristala kao ljubičaste pare, odnosno plin (*isparivanje*). Čak se ni pri tom ne mijenja razmak između atoma joda u molekulama jodove pare.

Sile koje vežu molekule molekulskog kristala u kristalnoj rešetki nazivaju se *van der Waalsove privlačne sile*. Naime, nizozemski fizičar J. D. VAN DER WAALS bio je prvi koji je upozorio na intermolekulske sile pri ukapljivanju plinova. Intermolekulske sile mnogo su slabije od interatomskih sile. Zbog toga intermolekulske sile djeluju samo kada su molekule međusobno zbijene. Povisimo li, međutim, temperaturu, molekule se snažnije gibaju, osciliraju na većem prostoru. Zbog tih termičkih oscilacija međusobno se udaljuju. Udalje li se toliko da dođu izvan utjecaja intermolekulskih sile, odlaze od kristala u okolinu. Nalazi li se, međutim, kristal u zatvorenom prostoru, oslobođene molekule ispunci taj prostor. Krcući se po tom prostoru, dolaze optc u dodir s kristalom, a time

ponovo u domak intermolekulskih sila, te ulaze ponovno u kristalnu rešetku. Sto ima više molekula u prostoru oko kristala, više će ih ponovno ući u kristalnu rešetku. Konačno mora nastupiti moment kada iz kristala izlazi isto toliko molekula koliko se vraća, tj. stalan je broj molekula u prostoru oko kristala. Kažemo da je nastupilo *ravnotežno stanje*. Kako se, međutim, kristal nije prestao isparavati i njegove pare kondenzirati, govorimo o *dinamičkoj ravnoteži*. Kondenziranje para izravno u čvrsto stanje nazivamo *sublimacijom*.

Molekule kristala, koje se slobodno kreću u prostoru oko kristala, udaraju u stijenke posude u kojoj se kristal nalazi. Udaranje molekula o stijenke posude očituje se kao tlak, te govorimo o *tlaku parā* ili o *tlaku plina*, koji čine molekule. Prema tome, svaki kristal ima određen tlak pare koji ovisi o intermolekulskim silama, tj. o prirodi kristala i o temperaturi. Tako pri  $20^{\circ}\text{C}$  tlak para kristala joda iznosi  $0,027 \text{ kPa} = 27 \text{ Pa}$ , a pri  $114^{\circ}\text{C}$  (talište kristala)  $12 \text{ kPa}$ , što znači da se kristal joda brzo isparuje.

### 3.3. PRIRODA PLINA

Glavna je karakteristika plina da su njegove *molekule slobodne*, da se kreću prostorom ispunjenim plinom, a volumen tog prostora mnogo je veći od volumena svih prisutnih molekula. Zbog toga su van der Waalsove sile između molekula plina vrlo male ili čak praktički jednake nuli ako se plin nalazi pod smanjenim tlakom. Stlači li se plin na vrlo mali volumen tako da njegove molekule dođu međusobno mnogo bliže, djeluju intermolekulske sile i plin višć nema navcdena svojstva, tj. nema svojstva *idealnog plina* kojemu su intermolekulske sile jednake nuli. Kod atmosferskog tlaka volumen svih molekula plina jednak je otprilike  $1/1000$  volumena koji zauzima plin. Tako  $1 \text{ g čvrstog joda}$  ima volumen otprilike  $0,2 \text{ cm}^3$  (jer je gustoća joda  $4,93 \text{ g/cm}^3$ ), dok  $1 \text{ g plinovitog joda}$  pri tlaku od  $0,1 \text{ MPa}$  i  $184^{\circ}\text{C}$  (vrelište joda) ima volumen  $148 \text{ cm}^3$ , tj. veći blizu 700 puta. Međutim, međusobni razmak molekula s obzirom na njegov promjer nije tako velik. Pri tlaku  $0,1 \text{ MPa}$  razmak između molekula veći je 10 puta od promjera molekula.

Plin nema ni svoj volumen ni svoj oblik, već poprima oblik i volumen posude u kojoj se nalazi. Već smo spomenuli da je posljedica udaranja molekula plina o stijene posude *tlak plina*. Povisi li se temperatura plina, molekule se brže kreću, jače udaraju o stijenke posude, tj. porastom temperature raste tlak plina ako je volumen ostao stalan. Želimo li da i pri povišenoj temperaturi plin ima isti tlak, moramo povećati volumen, što znači da s porastom temperature raste *volumen plina*. Smanjimo li pri stalnoj temperaturi volumen plina, u jedinici volumena nalazi se više molekula, što znači da se smanjenjem volumena povećava tlak plina.

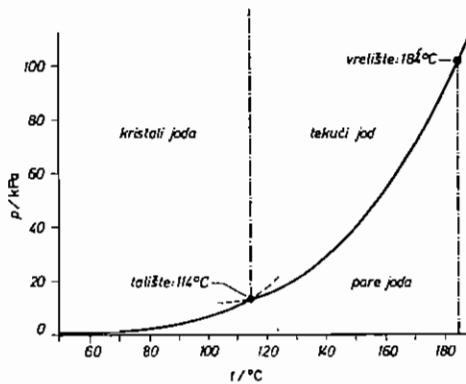
### 3.4. PRIRODA TEKUĆINE

Tekućina ili kapljevina, za razliku od plina, zauzima određen volumen, ali isto kao i plin nema određeni oblik, već poprima oblik posude u kojoj se nalazi. Iako se pod utjecajem tlaka smanjuje volumen tekućine, ipak je smanjivanje

mnogo manje nego kod plinova. Povišenjem temperature raste volumen tekućine, ali i opet u manjoj mjeri nego kod plinova. Promjena volumena tekućine utjecanjem tlaka i temperature — za razliku od plinova — razlikuje se za svaku pojedinu tekućinu.

Tekuće stanje tvari jedno je od njezinih *aggregatnih stanja*. Tvari mogu biti u: čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. Zagrijavanjem prelazi čvrsta tvar na određenoj temperaturi, tzv. *talištu*, u tekućinu. Zagrijavamo li tekućinu i dalje, prelazi ona na određenoj temperaturi u paru, tj. vri pri temperaturi *vrelištu*. *Para* je plinovito stanje tvari. Promotrimo kao primjer kristaliće joda koji se zagrijavaju. Zagrijemo li kristaliće joda do  $114^{\circ}\text{C}$ , oni se tale i prelaze u tekućinu. Održavamo li tu temperaturu, mogu kristalići joda i tekući jod postojati jedni uz druge. Snizimo li samo malo temperaturu, tekućina prelazi u čvrstu tvar. Povisimo li pak samo malo temperaturu iznad  $114^{\circ}\text{C}$ , rastale se svi kristalići joda. Tu temperaturu kod koje su u ravnoteži čvrsto i tekuće stanje tvari, nazivamo *talištem* čvrste tvari ili *ledištem* tekućine.

Isto kao čvrsti tako i tekući jod ima određen tlak para, koji također raste s temperaturom. Kod tališta, tj. pri  $114^{\circ}\text{C}$ , i čvrsti i tekući jod imaju isti tlak para od  $12\text{ kPa}$ . Međutim, tlak para čvrstog joda brže raste s porastom temperaturu nego tlak para tekućeg joda. Dok tlak para čvrstog joda naraste s porastom temperature od  $10^{\circ}\text{C}$  za 2 puta, tlak para tekućeg joda poraste samo za 1,4 puta pri istom porastu temperature. Prikažemo li grafički temperaturu kao apseisu a tlak para kao ordinatu, dobijemo dvije krivulje koje se sijeku pri  $114^{\circ}\text{C}$ , tj. u talištu joda (v. sl. 3.9). Dobiveni dijagram naziva se *dijagramom stanja*, jer nam



Sl. 3.9. Dijagram stanja joda — krivulja tlaka pare kristalnog i tekućeg joda

prikazuju stanja joda pri određenoj temperaturi i tlaku. Vidimo da je iznad tališta tlak para čvrstog joda veći od tlaka para tekućeg joda, dok je ispod tališta obratno. Drugim riječima, stabilnija faza (stanje) ispod tališta jest čvrsti jod, a iznad tališta tekući jod. Zagrijemo li, dakle, čvrsti jod samo malo iznad tališta, mora prijeći u tekući jod, koji ima niži tlak para. Ohladimo li pak tekući jod samo malo ispod tališta, mora prijeći u čvrsti jod, koji sada ima manji tlak para. Dignemo li temperaturu samo malo iznad tališta, pare čvrstog joda moraju se kondenzirati u tekući jod dok se ne dostigne smanjeni tlak para koji odgovara tekućem jodu. Drugim riječima, čvrsti jod prelazi u tekući. Obratno, sniženjem

### 3.4. Priroda tekućine

temperature ispod ledišta moraju se kondenzirati pare tekućeg joda u čvrsti jod dok se ne dostigne tlak para čvrstog joda, što znači da tekući jod prelazi u čvrsti.

Temperaturu pri kojoj tlak pare tekućine dostigne vrijednost tlaka okoline nazivamo *vrelištem* tekućine, jer se pare stvaraju unutar tekućine i izlaze u obliku mjeđurića. *Standardno vrelište* tekućine jest temperatura pri kojoj tlak pare tekućine dostigne vrijednost tlaka okoline od  $101325\text{ Pa}$ . Tako je vrelište joda pri  $184^{\circ}\text{C}$ . Sasvim općenito možemo kazati da je vrelište ona temperatura pri kojoj tlak para tekućine naraste na vrijednost ukupnog tlaka plinova koji su u doticaju s površinom tekućine. Drugim riječima, vrelište ovisi o tlaku plina iznad površine tekućine. Što je tlak niži, i vrelište je niže, što je tlak viši, i vrelište je više. Kada je taj tlak plina  $101325\text{ Pa}$ , imamo standardno vrelište.

Promotrimo sada taljenje kristala sa stajališta molekulske strukture materije. Uzmimo i opet kao primjer jod, kojemu je kristal sastavljen od zbijeno složenih molekula plošno centrirane kubične strukture, tako da svaku molekulu okružuje 12 susjednih molekula. Povišenjem temperaturu raste kinetička energija molekula. One sve jače osciliraju, ali ostaju i dalje u sklopu susjednih molekula u kristalu. Kad temperatura naraste do tališta, oscilacije postanu tako velike da omogućuju molekulama veću promjenu mesta s obzirom na njihove susjede. Tako nastaje *promjenljiva struktura*, u kojoj se mijenja broj susjednih molekula. On je čas 12, čas 10 ili još manji, da bi opet porastao itd. Ta promjenljiva i *nepravilna struktura* karakteristična je za tekućine. Zbog toga su tekućine po strukturi mnogo sličnije kristalima nego plinovima kojima su molekule potpuno slobodne u gibanju. Stoga možemo tekućine smatrati *kondenziranim fazama* kao i kristale, ali s tom razlikom da su atomi, odnosno molekule u kristalu, pravilno poredani, dok su u tekućini nepravilno raspoređeni. Zbog nepravilne strukture tekućine su obično manje *gustoće* od kristala, tj. volumen tekućine je veći od volumena čvrste tvari iste mase.

Kazali smo da su sile među molekulama plina koji nije stlačen na mali volumen veoma male. Međutim, kod tekućina gdje su molekule vrlo blizu (kondenzirana faza) znatne su privlačne sile među molekulama. Kako je svaka molekula u unutrašnjosti tekućine približno obavijena jednakim brojem susjednih molekula, to su te privlačne sile u unutrašnjosti tekućine približno jednakomjerne u svim smjerovima. Taj slučaj, međutim, nemamo kod molekula na površini tekućine. Ovdje privlačne sile onih molekula koje se nalaze u tekućini nisu uravnotežene jer su privlačne sile iznad površine tekućine u plinskom stanju veoma male. Zbog toga na površinske molekule tekućine djeluju privlačne sile koje ih nastoje pokrenuti u unutrašnjost, odnosno središte tekućine. Zato na površinu tekućine utječe sila koja je nastoji smanjiti, a naziva se *površinskom napetosti*. Površinska napetost je karakteristična za pojedine tekućine i iznosi  $0,01$  do  $0,5\text{ N/m}$  ( $10$  do  $500\text{ dyn/cm}$ ). Tako je površinska napetost etera  $1,7 \cdot 10^{-2}\text{ N m}^{-1}$ , ugljik-disulfida  $3,4 \cdot 10^{-2}\text{ N m}^{-1}$ , vode  $7,3 \cdot 10^{-2}\text{ N m}^{-1}$ , žive  $0,38\text{ N m}^{-1}$  a drugih rastaljenih metala  $0,4$  i više  $\text{N m}^{-1}$ . Površinska napetost je razlog da kapi tekućine imaju oblik kuglice. Velika površinska napetost rastaljenih metala razlog je da se rastaljeni metal očvrsne u kuglice kada ga raspršimo po horizontalnoj površini.

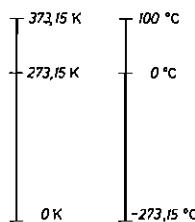
Postoje i takve tvari koje u tekućem stanju — u određenom temperaturnom intervalu — rastavljaju zraku svjetlosti u dvije polarizirane zrake (v. str. 899), što je svojstvo svih kristala (*anizotropnih*) osim onih kubičnog sistema (oni su *izotropni*).

*tropni*). Zbog toga se takve tekućine nazivaju *tekućim kristalima* (engl. liquid crystal), iako su to tekućine a ne kristali. Naime, spomenuto svojstvo anizotropnosti nastaje nakon taljenja tvari, tj. prijelazom čvrstog u tekuće stanje. Nastala anizotropna tekućina je mutna i kod određene više temperature postaje bistra (točka bistrenja), tj. izotropna. Ovakve tekuće kristale daju mnoge organske tvari, koje imaju duge lančaste molekule. Zato se nazivaju *nematičnim* (grčki: koncu ili niti sličan) tekućim kristalima. Lančaste molekule se završavaju »aktivnom« polarnom grupom koja im daje dipolni karakter (v. str. 255). Zbog dipolnog karaktera molekule se medusobno usmjeravaju i stvaraju rojeve usmijerenih molekula. Međutim, rojevi nisu jednako usmijereni. Na tim nejednakim usmijerenim rojevima molekula rasipava (reflektira) svjetlost i posljedice je da su tekući kristali mutni do točke bistrenja. S porastom temperature, naime, raste kinetička energija molekula, razaraju se rojevi molekula i u točki bistrenja su tako mali da više ne odbijaju svjetlost (anizotropna tekućina prelazi u izotropnu). Na usmjerenost rojeva dipolnih molekula može se utjecati i vanjskim električnim poljem, što se koristi za tzv. »displeje« ili pokazne ekrane (engl. display znači pokazivanje) kod elektroničkih mjernih instrumenata, računala, satova itd.

### 3.5. POJAM TEMPERATURE

Kazali smo da s porastom temperature raste brzina kretanja molekula plina, osciliranje molekula, odnosno atoma u kristalu i tekućini. Prema tome, temperatura nekog sistema izražava intenzivnost gibanja atoma i molekula koji se nalaze u tom sistemu. Drugim riječima, ako je mirovanje atoma i molekula u nekom sistemu apsolutno, temperatura je nula. Tu temperaturu nazivamo *apsolutnom* ili *termodinamičkom nulom*, za razliku od nule na Celsiusovoj skali, koja je konvencionalna veličina i odgovara talištu leda, odnosno ledištu vode pri 101 325 Pa. Isto vrijedi i za 100°C, što odgovara vreljuštu vode pri 101 325 Pa. Vrlo preciznim i točnim mjerjenjima nađeno je (vidi kasnije kod plinskih zakona dijagram V-T) da absolutna nula, koja odgovara *termodinamičkoj temperaturi*  $T = 0 \text{ K}$  (kelvin), odgovara *Celsiusovoj temperaturi*  $t = -273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Engleski fizičar LORD KELVIN postavio je temperaturnu skalu s *apsolutnom nulom* (sl. 3.10). Inače, jedinice  $^{\circ}\text{C}$  i K su identične. Običajno radi jedinica  $^{\circ}\text{C}$  rabi se s Celsiusovom temperaturom. Dakle vrijedi odnos:

$$t = T - 273,15 \text{ K} \quad (3-1)$$



Sl. 3.10. Odnos termodinamičke (Kelvinove) i Celsiusove temperature

### 3.6. Struktura atoma

Misao da je temperatura tijela mjeri količine kretanja najmanjih čestica materije, tj. atoma i molekula, nikla je već u 18. stoljeću (D. Bernouilli 1738). U drugoj polovici 19. stoljeća razvili su na temelju te ideje Clausius, Maxwell, Boltzmann i drugi fizicičari *kinetičku teoriju plinova*. Prema toj teoriji molekule bilo kojeg plina imaju pri određenoj termodinamičkoj temperaturi  $T$  istu srednju kinetičku energiju po molekulama:

$$\bar{E}_k = \frac{mv^2}{2} \quad (T = \text{konst}), \quad (3-2)$$

gdje je  $m$  masa molekula, a  $\bar{v}$  srednja brzina kretanja molekule pri temperaturi  $T$ . Ta je srednja kinetička energija molekula bilo kojeg plina upravno razmjerana termodinamičkoj temperaturi i jednaka je:

$$\bar{E}_k = \frac{3kT}{2} \quad (3-3)$$

gdje je  $k$  Boltzmannova konstanta jednaka  $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ . Vidimo, dakle, da je srednja brzina gibanja molekula proporcionalna drugom korijenu termodinamičke temperature, jer je:

$$\bar{v} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \quad (3-4)$$

No treba ipak naglasiti da brzina izračunata po (3-4) nije identična ni sa srednjom brzinom ni s najčešćom brzinom gibanja molekula, jer pri stvaranju prosjeka  $\bar{v}^2$  većim se brzinama daje veći relativni udio. No razlika je između  $(\bar{v}^2)^{1/2}$  i  $\bar{v}$  malena (tj. desnu stranu izraza (3-4) treba pomnožiti s 0,92).

Prema tome, *temperatura* je toplinska veličina stanja koja označuje mjeru srednje kinetičke energije kretanja molekula.

Pri stalnoj temperaturi ( $3kT = \text{konst}$ ) srednja brzina kretanja molekula obrnutu je razmjerana drugom korijenu njihove mase:

$$\bar{v} = \frac{\text{konstanta}}{\sqrt{m}} \quad (3-5)$$

tj. srednja brzina težih molekula manja je od one lakših molekula. Tako je srednja brzina vodikovih molekula pri 0°C  $1,84 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ , a 16 puta težih molekula kisika  $0,46 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ , tj. upravo je manja za  $\sqrt{16} = 4$  puta. Kako je, dalje,  $\bar{v}$  proporcionalna  $\sqrt{T}$ , to četverostruko povišenje temperature mora povećati  $\bar{v}$  za dva puta. Tako je za vodik:  $\bar{v}$  pri 273 K jest  $1,84 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ , a kod 4 puta više temperature, tj. pri 1 093 K (820°C) iznosi  $3,68 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ .

### 3.6. STRUKTURA ATOMA

Daltonova atomska teorija i Avogadrova hipoteza o molekulama bile su dovoljne da tumače kemijske zakone i kemijske pojave otkrivene do polovice 19. stoljeća. Međutim, daljnja otkrića na polju fizike i kemije, a pogotovo ona

potkraj 19. i početkom 20. stoljeća nisu se mogla zadovoljiti postavkom da je atom čvrsta homogena kugla. Eksperimentalne činjenice govorile su da je i atom sastavljen od još sitnijih čestica, tj. da i atom ima svoju strukturu. To je baš ona struktura koja je nosilac osnovnih osobina atoma i koja je uzrok različitosti tvari oko nas. Ona omogućuje međusobno spajanje pojedinih atoma. Poznavanje strukture atoma omogućilo je da se sistematiziraju i tumače kemijske činjenice, te je stvorilo osnovu suvremene kemijske znanosti.

**3.6.1. Elektron.** Već su stari Grci opazili da jantar privlači lagane stvari ako se tare vunenom tkaninom ili krznom. Taj fenomen studirao je u drugoj polovici 16. stoljeća engleski liječnik WILLIAMS GILBERT, i nazvao ga je električni fenomen po grčkoj riječi elektron, što znači jantar. Mnogi učenjaci nakon Gilberta ispitivali su električne pojave, a osobito je poznat američki prirodoslovac BENJAMIN FRANKLIN. Nađeno je da se mnoge druge smole, pa i pečatni vosak, vladaju kao jantar. Stakleni štap može se također nanelektrizirati ako se trlja svilenom tkaninom. No, dok se nanelektriziran stakleni štap i štap od pečatnog voska privlače, nanelektrizirani štapovi od smole međusobno se odbijaju isto kao i dva staklena štapa. Odatle se zaključilo da postoje dvije vrste električnih naboja: pozitivni i negativni. Suprotni naboji se privlače, a istovrsni odbijaju. Brižljivim mjeranjima francuskog fizičara CHARLES AUGUSTIN COULOMB [Kulon] nađeno je da je privlačna sila između dva suprotne električne naboja upravno razmjerna količini električne pozitivnog naboja  $+Q_1$  i negativnog naboja  $-Q_2$ , a obrnuto razmjerna kvadratu udaljenosti naboja  $r$ , tj.:

$$\begin{array}{c} Q_1 \quad Q_2 \\ \text{---} \quad r \quad \text{---} \\ F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}, \end{array} \quad (3-6)$$

gdje je  $\epsilon_0$  *permitivnost* vakuma (dielektrična konstanta vakuma) i jednaka je:

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} = \text{C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} = \\ &= \text{C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1} = \text{A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}, \end{aligned}$$

a  $\epsilon_r$  je relativna permitivnost medija (dielektrična konstanta medija), koja je broj veći od 1 (npr. za vodu je  $\epsilon_r \approx 80$ ). Za vakuum je  $\epsilon_r = 1$ , pa je:

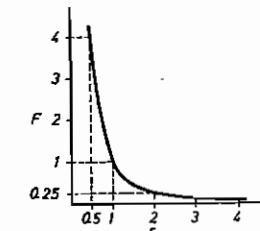
$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_0} = 8,988 \cdot 10^9 \text{ F}^{-1} \text{ m} = \text{N m}^2 \text{ C}^{-2} = \text{J m C}^{-2} = \text{kg m}^3 \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-4}$$

pa je približna numerička vrijednost  $9 \cdot 10^9$ . Kako je  $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r = \epsilon$ , permitivnost (dielektričnost), to je *Coulombov zakon* dan i izrazom:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}. \quad (3-7)$$

SI-jedinica električnog naboja jest *coulomb* (kulon),  $C$ . Coulomb je količina električnog naboja što u jednoj sekundi prođe kroz presjek vodiča kojim teče stalna električna struja od jednog ampera. Dakle, coulomb je *ampersekunda*,  $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$ .

Iz Coulombova zakona (3-6) proizlazi da privlačna sila između dva jedinična naboja raste za 4 puta ako se udaljenost naboja smanji za 2 puta. Drugim riječima, privlačna sila vrlo brzo raste sa smanjenjem razmaka, a isto tako i vrlo brzo opada s povećanjem razmaka. To se dobro vidi iz grafičkog prikaza Coulombova zakona (sl. 3.11).



Sl. 3.11. Grafički prikaz Coulombova zakona

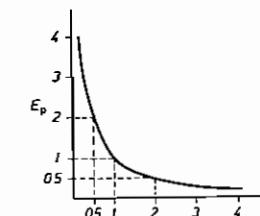
Iz Coulombova zakona (3-6) nadalje proizlazi da se mora obaviti rad kada se dva istovrsna naboja (koja se međusobno odbijaju) dovedu s neizmjernog razmaka ( $F = 0$ ) na razmak  $r$ . Obavljeni rad jednak je:

$$W = \int F \, dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}. \quad (3-8)$$

Nalaze li se, dakle, dva naboja na razmaku  $r$ , ona mogu zbog odbijanja obaviti rad kojim se međusobno rastave. Prema tome, sistem od dva naboja na razmaku  $r$  sadrži energiju koja se može pretvoriti u rad ako se naboji razdvoje. Taj kapacitet obavljanja rada naziva se *potencijalnom energijom* sistema. Prema tome je potencijalna energija dvaju električnih naboja  $Q_1$  i  $Q_2$  na razmaku  $r$  jednak:

$$E_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}. \quad (3-9)$$

Ona je pozitivna ako su oba naboja istovrsna, a negativna ako su naboji suprotni. Taj odnos između potencijalne energije sistema i razmaka naboja najbolje se vidi u grafičkom prikazu (sl. 3.12).



Sl. 3.12. Promjena potencijalne energije s promjenom razmaka naboja

Oko svakog električnog naboja nalazi se *električno polje*. Jakost električnog polja mjeri se silom kojom ona djeluje na jedinicu električnog naboja. Prema tome, električno polje  $E$  naboja  $Q$  na razmaku  $r$  od središta naboja jednako je:

$$E = \frac{F}{Q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q}{r^2}. \quad (3-10)$$

Električno polje možemo napraviti između dviju metalnih ploča tako da ih nabijemo izvorom električne energije (npr. električnom baterijom), i to jednu pozitivnu, a drugu negativnu elektrikom (sl. 3.13). To je tzv. *kondenzator*. Između ploča kondenzatora dobijemo ravnomjerno električno polje.

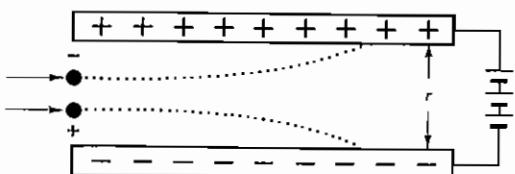
Omjer rada koji je potrebno obaviti da se pozitivan naboј prevede od negativne ploče (kondenzatora) na pozitivnu i tog naboja naziva se *električnim potencijalom*,  $V$ :

$$V = \frac{W}{Q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q}{r}. \quad (3-11)$$

Prema tome, jedinica električnog potencijala *volt* (V) je  $V = JC^{-1} = JA^{-1}s^{-1}$ .

Odatle je jedinica električnog polja volt po jedinici duljine.

Utjecaj električnog polja na električni nabijenu česticu analogan je utjecaju gravitacijskog polja na masu, što rezultira iz sličnosti Coulombova (3-6) i Newtonova zakona privlačenja (1-2). Drugim riječima, električni nabijena čestica ubaćena horizontalno u električno polje kreće se u paraboli prema suprotno nabijenoj ploči (sl. 3.13).

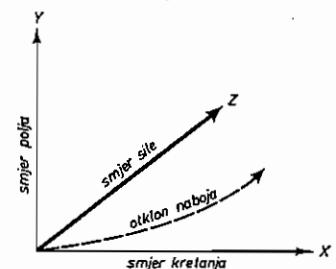


Sl. 3.13. Električno polje u kondenzatoru

Engleski prirodoslovac MICHAEL FARADAY [Majkl Feredej] našao je kako magnetsko polje utječe na električni naboј. Kada naboј miruje, magnetsko polje ne utječe. Krcće li se, međutim, električni naboј kroz magnetsko polje, djeluje na električni naboј sila koja je okomita na smjer kretanja nabijene čestice i smjer magnetskog polja. Drugim riječima, sila koja djeluje na nabijenu česticu što se kreće u magnetskom polju okomita je na ravninu koju čine smjer čestice i smjer magnetskog polja. Zbog toga nabijena čestica skreće u magnetskom polju prema smjeru koji je okomit na smjer kretanja čestice i smjer magnetskog polja (sl. 3.14). *Jakost skretanja*, tj. otklon nabijene čestice, razmjeran je sili koja je razmjerna gustoći magnetskog toka ( $B$ ), veličini naboja čestice ( $Q$ ) i njezinu brzinu ( $v$ ):

$$F = BQv \quad (3-12)$$

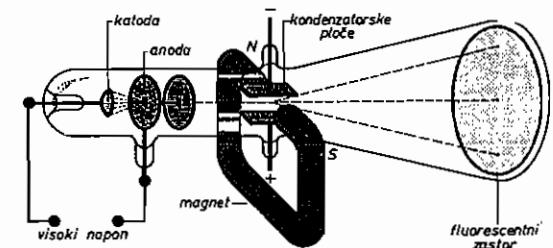
### 3.6. Struktura atoma



Sl. 3.14. Skretanje električnog naboja u magnetskom polju

Početkom 19. stoljeća pokazali su H. Davy, J. J. Berzelius i M. Faraday da se kemijski spojevi mogu razložiti na elemente utjecajem električne struje. Faraday je našao i odnos između količine izlučene elementarne tvari i količine elektrike. Tako je za razvijanje 1,008 g vodika uvijek potrebno 96 485 coulomba. Na temelju toga došao je 1874. Englez G. JOHNSTONE STONEY na misao da je i elektrika sastavljena od sitnih djelica vezanih za atome. Kako, naime, 1,008 g vodika sadrži točno određen broj atoma (kako ćemo kasnije vidjeti  $6,022 \cdot 10^{23}$ ) za koji je vezana uvijek ista količina elektrike od 96 485, odnosno približno 96 500 coulomba, tako je i za svaki pojedini atom vodika vezana točno određena količina elektrike (tj.  $96\,485 \text{ coulomb} / 6,022 \cdot 10^{23} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$ ). Godine 1891. predložio je Stoney da se ta elementarna jedinica elektrike nazove *elektronom*.

Nekako u isto vrijeme (1897) otkrio je Englez J. J. THOMSON (dobjitnik Nobelove nagrade za fiziku 1906) da prilikom provođenja elektrike kroz veoma razrijedene plinove u Crookesovoj cijevi (tlak plina manji od 1 Pa) nastaju nevidljive zrake koje se od katode šire u pravcu i pod čijim utjecajem mnoge tvari fluoresciraju. Te zrake nazvane su *katodnim zrakama*. Francuz JEAN PERRIN, pokazao je da se katodne zrake sastoje od negativno nabijenih čestica. On je okomito na smjer širenja katodnih zraka postavio jako magnetsko polje, koje ih je skrenulo tako kako odgovara negativno nabijenim česticama.



Sl. 3.15. Katodna ili Braunova cijev

J. J. Thomson odredio je brzinu kretanja katodnih zraka i odnos između naboja i njihove mase,  $e/m$ , tzv. *specifični naboј*. Za to je upotrijebio posebno konstruiranu Crookesovu cijev, tzv. *katodnu* ili *Braunovu cijev* (E. Braun, 1887) (sl. 3.15), koja omogućuje djelovanje električnog i magnetskog polja na katodne zrake. Dok nije uključeno magnetsko polje (okomito na smjer električnog polja) ni električno polje, katodna zraka pada okomito na fluorescencni zastor, gdje daje svjetlu mrlju (sl. 3.15). Uključimo li magnetsko polje poznate jakosti,

zraka skrene razmjerno gustoči magnetskog toka  $B$ , električnom naboju zrake  $e$ , i brzini zrake  $v$ . Dakle, sila je zbog utjecaja magnetskog polja  $F = Bev$ . Stavimo li sada zraku i pod utjecajem električnog polja tako da ono upravo uravnoteži djelovanje magnetskog polja, zraka poprima svoj prvobitni okomiti smjer na fluorescentni zastor. Sila pod utjecajem električnog polja jakosti  $E$  jednaka je  $F = Ee$ . U ravnoteži su obje sile jednakе, te je:

$$Bev = Ee.$$

Odatle je brzina katodnih zraka:

$$v = E/B.$$

Thomson je ustanovio da je brzina  $v$  ovisna o električnom naponu u katodnoj cijevi i da je oko  $5 \cdot 10^7$  m/s, tj. oko 1/6 brzine svjetlosti. Znajući sada brzinu katodnih zraka, Thomson je odredio vrijednost  $e/m$ . Ako je, naime, napon u katodnoj cijevi  $U$ , onda elektron naboja  $e$  dobije u električnom polju energiju  $eU$  ( $[E] = [e][U] = CJC^{-1} = J$ ) koja se pretvara u kinetičku energiju elektrona:

$$eU = \frac{mv^2}{2}$$

Odatle je specifični naboј elektrona:

$$\frac{e}{m} = \frac{v^2}{2U}.$$

Thomson je ustanovio da  $e/m$  iznosi  $10^8$  C/g, bez obzira na plin u cijevi i bez obzira na materijal katode. Kasnije je nađena točna vrijednost od  $1,7589 \cdot 10^8$  C/g. Mjerenjem pri elektrolizi vode utvrđeno je da je za 1,008 g vodika potrebno 96 485 coulomba, tj.  $e/m_H = 95718$  C/g, pa se mase čestice katodne zrake, tj. elektrona i atoma vodika, odnose kao  $e/m_H : e/m_e = m_e : m_H = 95718$  C/g :  $1,7589 \cdot 10^8$  C/g =  $1 : 1837$ . Dakle, masa elektrona je 1837 puta manja od mase vodikova atoma.

Oko 10 godina kasnije (1909) odredio je američki fizičar R. A. MILLIKAN (dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1923) poznatim eksperimentom s uljnim kapljicama naboј elektrona. Između vodoravnih kondenzatorskih ploča puhaljkom je rasprošrio nešto ulja u vrlo sitne kapljice promjera oko  $10^{-3}$  mm. Zatim je pomoću rendgenskih zraka ionizirao zrak između kondenzatorskih ploča. Nastali električni nabijeni ioni skupili su se oko uljnih kapljica i nabili ih električnim naboјem. Millikan je mikroskopom promatrao kako uljne kapljice padaju pod utjecajem sile teže. No, kada je na ploče kondenzatora stavio napon, električki nabijene uljne kapljice kretale su se sada ne samo pod utjecajem sile teže već i električnog polja. Iz promjera i brzine kapljice te iz jakosti električnog polja Millikan je izračunao da je električni naboј kapljica cijelobrojni umnožak od  $1,6 \cdot 10^{-19}$  coulomba. Kasnije je nađeno da je točna vrijednost naboјa elektrona  $(1,602 189 2 \pm 0,000 004 6) \cdot 10^{-19}$  coulomba. Iz te vrijednosti i iz točne vrijednosti za  $e/m_e = 1,7589 \cdot 10^8$  C/g izlazi da je masa elektrona  $m_e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$  C/ $1,7589 \cdot 10^8$  C/g =  $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg, odnosno točna je vrijednost  $m_e = (9,109 534 \pm 0,000 047) \cdot 10^{-31}$  kg.

### 3.6. Struktura atoma

Uzmemo li da je elektron kugla radijsa  $r_e$  i da mu je energija zbog njegove mase  $m_e$  određena Einsteinovom jednadžbom (1-3),  $E = m_e c^2$ , i da je ta energija elektrona približno električna potencijalna energija dana jednadžbom (3-9),  $E_p = k e^2 / r_e$ , proizlazi da je:

$$k e^2 / r_e \approx m_e c^2,$$

gdje je  $e$  naboј elektrona. Odatle je približni radijus elektrona:

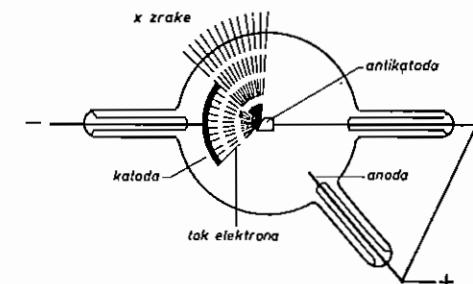
$$r_e \approx k e^2 / m_e c^2. \quad (3-13)$$

Uvrštavanjem vrijednosti za  $k$ ,  $e$ ,  $m_e$  i  $c$  dobijemo:

$$r_e \approx \frac{k e^2}{m_e c^2} = \frac{8,988 \cdot 10^9 \text{ kg m}^3 \text{ s}^{-4} \text{ A}^{-2} \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ A s})^2}{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2} = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m.}$$

Iz svih tih istraživanja vidimo da je elektron sastavni dio materije. Godine 1925. ustanovljeno je da elektron ima kutni zamah, tj. da se ponaša kao da se okreće oko svoje vlastite osi. Taj kutni zamah, to svojstvo elektrona naziva se *spinom elektrona* (engl. spin = brzo okretanje zraka). Zbog spina ima elektron osobine malog magneta, tj. posjeduje *magnetski dipolni moment* koji je uzrokom paramagnetičnosti i feromagnetičnosti tvari. *Paramagnetične* tvari zbog posjedovanja stalnoga magnetskog momenta nastoje da se kreću u jако magnetsko polje, dok *dijamagnetične* tvari nastoje izaći iz magnetskog polja (v. str. 310). *Feromagnetične* tvari zadrže svoj magnetizam i ako ne postoji magnetsko polje.

**3.6.2. Otkriće rendgenskih zraka i radioaktivnosti.** Potkraj 19. stoljeća učinjeno je još jedno važno otkriće. Godine 1895. objavio je njemački fizičar WILHELM KONRAD RÖNTGEN (dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1901) da je u Crookesovoj cijevi otkrio nove nevidljive zrake, koje izazivaju fluorescenciju, prolaze kroz materiju, zacrne fotografsku ploču, izbijaju nabijeni elektroskop, a magnet ih ne otklanja. Te zrake nazvao je *X-zrakama*. Kasnijim ispitivanjima ustanovljeno je da su X-zrake ili *rendgenske zrake* nalik na svjetlosne zrake, ali imaju mnogo kraće valne duljine ( $10^{-11}$  do  $10^{-9}$  m ili 0,01 do 1 nm).

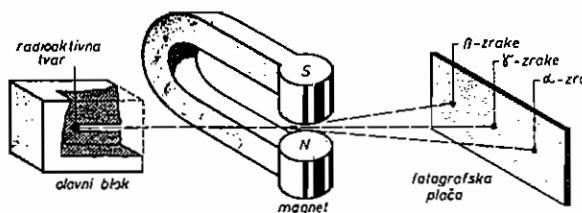


Sl. 3.16. Rendgenska cijev

Rendgenske zrake nastaju u *rendgenskoj cijevi* (sl. 3.16). Na katodu (konkavnog oblika) i anodu stavi se visok električni napon (oko 50 000 V), zbog čega elektroni teku s katode. Nasuprot katodi nalazi se tzy. *antikatoda* (od bakra, paladija ili kojeg drugog metala). Sudarom elektrona visokog energije s antikatodom nastaju rendgenske zrake koje se šire u prostor s antikatodom (v. str. 128).

Kratko vrijeme nakon otkrića rendgenskih zraka našao je 1896. francuski fizičar HENRI BECQUEREL [Bekerel] da uranove rude i spojevi također zarenjuju fotografsku ploču umotanu u crni papir, fluoresciraju i izbijaju nabijeni elektroskop. Poljakinja MARIE CURIE [Kiri] SKŁODOWSKA sistematski je ispitala *Becquerelovo isijavanje* na uranovu smolinicu i ustanovila da je ta uranova ruda aktivnija od čistog uran-oksida. Nakon mukotrpног odjeljivanja uspjelo joj je 1898. zajedno sa suprugom PIERREOM CURIE izolirati iz uranova smolinca veoma aktivnu elementarnu tvar koju je nazvala u čast svoje domovine *polonijem*. Iste godine uspjeli su supruzi Curie izolirati klorid još aktivnijeg elementa koji su nazvali *radij*, a pojavu isijavanja zraka nazvala je Marie Curie *radioaktivnošću*. Za otkriće i studij radioaktivnosti dobili su Becquerel i supruzi Curie Nobelovu nagradu za fiziku 1903, a M. Curie i Nobelovu nagradu za kemiju 1911.

Sam Becquerel ustvrdio je nakon toga da se radioaktivno zračenje može otkloniti jakim magnetom. Istodobno je novozelandski fizičar ERNEST RUTHERFORD [Raderford] (dobjitnik Nobelove nagrade za kemiju 1908) otkrio da se u radioaktivnom zračenju nalaze najmanje dvije vrste zraka, koje je nazvao  $\alpha$ - i  $\beta$ -zrakama. Francuz P. VILLARD uskoro je našao i treću vrstu zraka,  $\gamma$ -zrake. Karakteristično je za te tri vrste zraka da se u magnetskom polju različito vlađaju:  $\alpha$ -zrake otklanjaju se na jednu stranu,  $\beta$ -zrake na drugu stranu, dok se  $\gamma$ -zrake ne otklanjaju (sl. 3.17). Na temelju otklona u magnetskom polju ustanovljeno je da su  $\alpha$ -zrake pozitivno nabijene, a  $\beta$ -zrake negativno nabijene. Drugim riječima,  $\beta$ -zrake su struja elektrona koja izlazi iz radioaktivnog elementa. Za  $\alpha$ -zrake našao je Rutherford da su pozitivno nabijeni dijelovi atoma helija. Naime, Rutherford je ustanovio da se u posudi kroz čiju su vrlo tanku metalnu stijenu prolazile  $\alpha$ -zrake nakon nekog vremena nađe element helij. Nadalje je ustanovljeno da su  $\gamma$ -zrake identične s rendgenskim zrakama, no imaju još kraću valnu duljinu (0,001 do 0,1 nm).

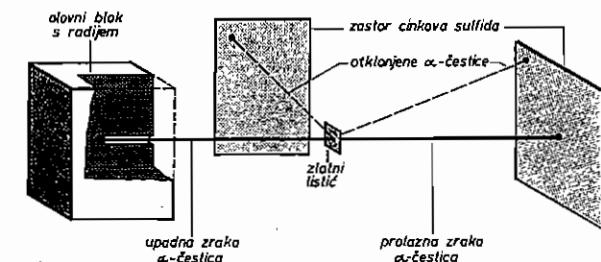


Sl. 3.17. Otklon  $\alpha$ -zraka i  $\beta$ -zraka u magnetskom polju

Otkriće elektrona i radioaktivnosti nedvojbeno je pokazalo da atomi elemenata nisu kompaktne, nedjeljive čestice, već da se sastoje od još manjih čestica. Jedna je od tih čestica elektron, a druga, kako je pokazao Rutherford, jezgra atoma.

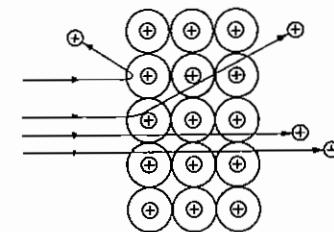
**3.6.3. Atomska jezgra.** Rutherford je 1911. pokazao da je masa atoma skupljena u čestici koja je otprilike 10 000 puta manja od samog atoma. To je ustanovljeno pokušom (sl. 3.18). Na tanak listić tinjca (Rutherford) ili zlata (H. Geiger i E. Marsden) usmjeren je snop  $\alpha$ -zraka, tj. struja pozitivno nabijenih dijelova atoma helija. Na fluorescirajućem zastoru promatran je pravac  $\alpha$ -zrake nakon prolaza kroz listić. Ustanovljeno je da je većina  $\alpha$ -čestica prošla kroz listić bez ikakve promjene smjera, a vrlo ih se malo otklonilo, i to obično pod kutom većim od  $90^\circ$  (v. sliku). Na temelju toga zaključio je Rutherford ovo: Kada

### 3.6. Struktura atoma



Sl. 3.18. Pokus kojim je otkrivena atomska jezgra

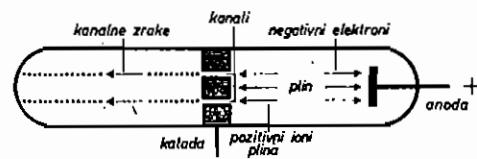
bi atom bio čvrst po cijelom svom volumenu, nijedna  $\alpha$ -čestica ne bi prošla kroz metalni listić a da se ne bi otklonila zbog sudara s atomom. Kako se to nije dogodilo, već baš obratno, tj. većina  $\alpha$ -čestica prošla je bez otklona kroz metalni listić, Rutherford je zaključio da je masa atoma metalnog listića skupljena u vrlo malu česticu. Nazvao ju je *jezgrom atoma*. Kako je i masa  $\alpha$ -čestice skupljena u vrlo maloj čestici, jezgri helijeva atoma, očito je da pri prolazu takve male helijeve jezgre kroz atom metala postoji vrlo malena vjerojatnost sudara s vrlo malom jezgrom atoma metala. Jedino se otkloni ona  $\alpha$ -čestica koja je došla u blizinu atomske jezgre metalnog atoma (sl. 3.19). Kako je kut otklona većinom veći od  $90^\circ$ , a  $\alpha$ -čestica je pozitivno nabijena, znači da je i atomska jezgra metalnog atoma pozitivno nabijena i električnim odbijanjem jako skreće smjer  $\alpha$ -čestice.



Sl. 3.19. Otklon  $\alpha$ -čestica prolazom kroz atome metala

Rutherford je i približno izračunao promjer atomske jezgre. Kod listića koji je bio debeo 500 nm, tj. koji je imao oko 1000 slojeva atoma (jer je promjer atoma zlata otprilike 0,3 nm), otklonila se svega 1  $\alpha$ -čestica od njih 100 000. Dakle, od 1 sloja atoma otklonila bi se 1  $\alpha$ -čestica od njih 100 000 000. Zbog toga je Rutherford zaključio da je površina presjeka teške atomske jezgre samo  $1/100 000 000$  površine presjeka atoma. Odатle izlazi da se promjeri jezgre i atoma odnose kao drugi korjeni površina presjeka, to jest  $1/(100 000 000)^{1/2} = 1/10 000$ . Kako je promjer atoma reda veličine  $10^{-8}$  cm, to je *promjer atomske jezgre* reda veličine  $10^{-12}$  cm. Prema tome, veći dio prostora atoma je »prazan«.

**3.6.4. Proton.** Još je jedno otkriće pridonijelo stvaranju predodžbe o strukturi atoma i samc atomske jezgre, a to je otkriće tzv. *kanalnih zraka*. Godine 1886. primjetio je njemački fizičar GOLDSTEIN da u Crookesovoj cijevi nastaju i zrakci koje se šire od anode, tj. pozitivnog pola, i prolaze kroz katodu, ako je



Sl. 3.20. Nastajanje kanalnih zraka

probušena u obliku kanala (sl. 3.20). Ispitivanjem tih kanalnih zraka u magnetskom i električnom polju, analogno kao i katodnih zraka, ustanovljeno je da su to pozitivno nabijene čestice kojima je odnos  $e/m$  mnogo manji, tj. masa mnogo veća od istog odnosa kod elektrona, i da taj odnos varira već prema prirodi plina koji se u velikom razrjeđenju nalazi u cijevi. Nalazi li se u cijevi vodik, nađeno je da čestice kanalnih zraka nose pozitivan naboј koji je jednak, ali suprotan naboјu elektrona. Masa pak čestice jednaka je masi atoma vodika ( $e/m = 10^5 \text{ C g}^{-1}$ ). Moglo se, dakle, zaključiti da je posrijedi atomska jezgra vodikova atoma koju je Rutherford nazvao *protonom*. Kako je atom neutralna čestica, proizlazi da pozitivno nabijen proton nastaje kada vodikov atom izgubi jedinični negativni naboј, tj. elektron. Drugim riječima, vodikov atom sastoji se od protona kao jezgre i jednog elektrona.

**3.6.5. Rutherfordov model atoma.** Na temelju svih tih činjenica doјe je Rutherford model atoma. Atom je sastavljen od pozitivno nabijene jezgre, oko koje vrlo brzo kruže elektroni, poput planeta oko Sunca. Broj elektrona koji kruže upravo je tolik da svojim negativnim naboјem neutraliziraju pozitivni naboј jezgre. Jezgra vodikova atoma, tj. proton, ima pozitivni naboј, jednak, ali suprotan naboјu elektrona. Jezgre ostalih atoma imaju pozitivan naboј koji je višekratnik naboјa protona, tj. sadrže tolik broj protona.

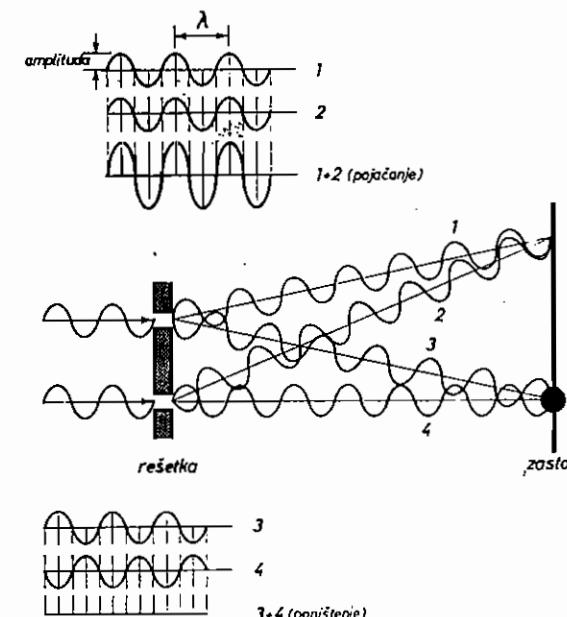
Međutim, taj jednostavni model nije bio u skladu s novootkrivenim činjenicama. Zbog toga već 1913. postavlja danski fizičar NIELS BOHR kvantnu teoriju strukture atoma, koja je 1925. zaslugom njemačkog fizičara WERNERA HEISENBERGA, austrijskog fizičara ERWINA SCHRÖDINGERA i engleskog fizičara PAULA ADRIENA MAURICEA DIRACA proširena valnomethaničkim načelima.

Kakve su dimenzije atoma i njegovih sastavnih dijelova, najbolje si možemo predočiti ako te dimenzije povećamo, npr. za  $100\,000\,000\,000 = 10^{11}$ , tj. za sto milijardi puta. Onda bi atom bio lopta promjera oko 10 m, u čijem bi se središtu nalazila jezgra veličine glavice pribadače (oko 1 mm promjera). Praktički, cijela masa atoma skupljena je u toj sićušnoj jezgri. Odatile najbolje vidimo, kako je atom »prazan«. Kad bi se atomske jezgre mogle složiti jedna do druge, takva bi tvar imala gustoću koju jedva možemo predočiti, naime,  $10^{12} \text{ g/cm}^3$ . Drugim riječima, kockica s bridom dugim 1 cm imala bi masu  $10^{12} \text{ g}$  ili 1 000 000 tona, dok je masa iste takve kockice od platine (jedne od najtežih kovina) samo otprilike 22 g.

### 3.7. RENDGENSKE ZRAKE I STRUKTURA KRISTALA

Nakon otkrića rendgenskih zraka smatralo se da su i one elektromagnetski valovi poput svjetlosti, samo mnogo manje valne duljine. Ako je tako, onda i rendgenske zrake moraju pokazivati *pojavu interferencije* koja je svojstvena svjet-

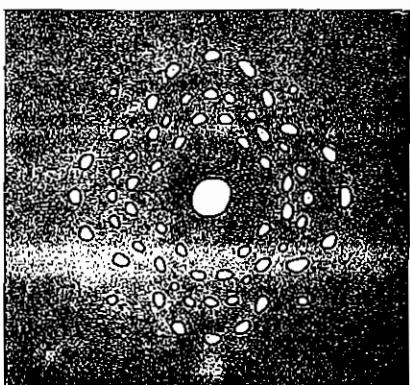
losnim zrakama. Padnu li, naime, svjetlosne zrake na pravilnu finu rešetku, tzv. optičku rešetku, tj. uske pukotine, dolazi do *rasipanja* ili *difrakcije* svjetlosti (sl. 3.21). Rasipanjem svjetlosti nastali svjetlosni valovi, iste valne duljine ( $\lambda$ ) kao i primarni val, mogu se zbog interferencije međusobno *pogačati*, tj. nastaje svijetla mrlja na zastoru (sl. 3.21) kada se vrh jednog vala (1) poklopi s vrhom drugoga (2). Amplituda valova se zbrajaju, odnosno intenzivnost svjetlosti raste. No amplituda vala može se i *smanjiti*, odnosno poništiti kada se vrh vala (3) poklopi s dolinom drugog vala (4). U tom slučaju nastaje na zastoru tamna mrlja (zamračenje) (sl. 3.21). Što je manja duljina vala upotrijebljene svjetlosti, to mora biti finija i rešetka da dođe do difrakcije i interferencije.



Sl. 3.21. Rasipanje zraka svjetlosti na pukotinama optičke rešetke i interferencija rasutih zraka

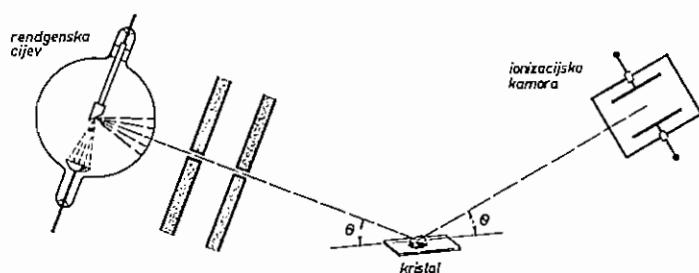
Da se ispita valna priroda rendgenskih zraka morala se naći izvanredno fina rešetka, jer nijedna rešetka za običnu svjetlost nije pokazala difrakciju rendgenskih zraka. Tada je došao 1912. Nijemac MAX VON LAUE na misao da bi se difrakcija rendgenskih zraka mogla izvesti pomoću vrlo fine rešetke koju čine atomi u kristalu — kristalne rešetke. Eksperiment koji su izveli njemački fizičari W. FRIEDRICH i P. KNIPPING s kristalom bakar-sulfata i cink-sulfida pokazao je ispravnost Laueova zaključivanja. Na fotografskoj ploči dobiveno je jako zacrnjenje od primarnih nerasutih rendgenskih zraka, a oko ovog slabije mrljice nastale interferencijom rendgenskih zraka na kristalnoj rešetki, tzv. *laueogram*. Na sl. 3.22. prikazan je laueogram dobiven pomoću kristala natrij-klorida. Time je dokazano da su rendgenske zrake valne prirode i da su upotrijebljene rendgenske zrake

imale valnu duljinu oko  $0,1 \text{ nm}$ , tj. oko  $1/5\,000$  valne duljine vidljive svjetlosti. Za otkriće difrakcije rendgenskih zraka na kristalima dobio je M. von Laue Nobelovu nagradu za fiziku 1914.



Sl. 3.22. Snimak difrakcije rendgenskih zraka na kristalu natrij-klorida

Nakon tog otkrića došli su engleski fizičari WILLIAM BRAGG [Breg] i njegov sin LAWRENCE BRAGG na misao da pomoću difrakcije rendgenskih zraka na kristalima odredite strukturu kristala i valnu duljinu rendgenskih zraka dobivenih u raznim rendgenskim cijevima. U tu svrhu pustili su uski snop rendgenskih zraka da padne pod kutom  $\Theta$  na plohu kalavosti kristala i mjerili su intenzivnost reflektirane zrake ionizacijskom komorom (danas se to radi Geigerovim brojačem). Rendgenske zrake, naime, izazivaju ionizaciju plina u komori, a time prolaz struje između ploča. Jakost struje, a time i intenzivnost rendgenske zrake mjeri se cijevnim voltmetrom (sl. 3.23).

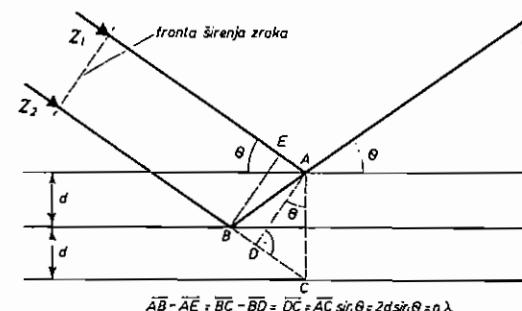


Sl. 3.23. Refleksija rendgenskih zraka na kristalu

Na temelju takvih mjerjenja Braggovi su dali interpretaciju teorije difrakcije rendgenskih zraka na kristalima. Padne li rendgenska zraka na ravninu koju čine atomi u kristalnoj rešetki, dio energije upadnih rendgenskih zraka raspe se na atomima. Takvih ravnina atoma ima mnogo u kristalnoj rešetki i na svakoj

### 3.7. Rendgenske zrake i struktura kristala

dolazi do rasipanja rendgenskih zraka. Neka je razmak između ravnina atoma  $d$  (to je najjednostavniji slučaj, jer ti razmaci mogu biti i različiti) i neka rendgenska zraka pada na ravnine atoma pod kutom  $\Theta$  (sl. 3.24). Promotrimo sada



Sl. 3.24. Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu

rasute zrake koje su u istoj vertikalnoj ravnini s upadnom zrakom i čine s ravninom atoma kut  $\Theta$ . Takva vrsta rasipanja zraka naziva se *zrcalnom refleksijom*. Promatramo, dakle, zrake koje se zrcalno odrazuju od površina atoma udaljenih za razmak  $d$ . Da bi došlo do interferencije zraka  $Z_1$  i  $Z_2$  nakon njihove refleksije, zraka  $Z_2$  mora načiniti dulji put od zraka  $Z_1$ , i to za dužinu  $\overline{AB} - \overline{AE}$ . Do pojačanja rezultirajuće rendgenske zrake  $Z$  može doći, kako smo rekli, kada se vrh jednog vala ( $Z_1$ ) poklopi s vrhom drugog vala ( $Z_2$ ), tj. kada im se duljine putova razlikuju za cijelu valnu duljinu (= razmak između dva vrha vala) ili njezin višekratnik. Prema tome, zrcalno reflektirane zrake mogu se pojačati kada je duljina  $\overline{AB} - \overline{AE}$  jednaka valnoj duljini rendgenske zrake ili njezinu višekratniku. Označimo li valnu duljinu s  $\lambda$  i njezin višekratnik s  $n\lambda$ , gdje je  $n$  cijeli broj, zraka se pojačava kada je (v. sl. 3.24):

$$\overline{AB} - \overline{AE} = \overline{BC} - \overline{BD} = \overline{DC} = \overline{AC} \sin \Theta = 2d \sin \Theta = n\lambda.$$

Prema tome, pojačanje zrake nastupa kada je:

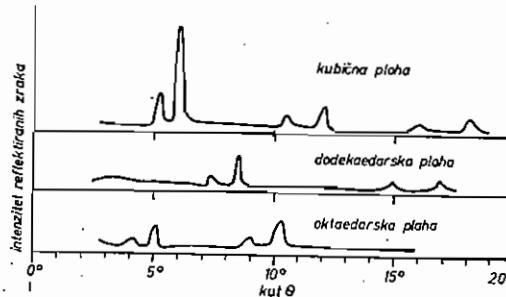
$$n\lambda = 2d \sin \Theta. \quad (3-14)$$

Ta jednadžba naziva se *Braggova jednadžba*, a kut  $\Theta$ , pri kojem se pojačava rendgenska zraka, naziva se *Braggovim kutem (sjaja)*.

Iz Braggove jednadžbe (3-14) vidimo da možemo odrediti razmak između ravnina atoma  $d$  u kristalnoj rešetki kada znamo valnu duljinu  $\lambda$  upotrijebljenih rendgenskih zraka i eksperimentalno određen Braggov kut  $\Theta$ . Obratno, iz Braggove jednadžbe možemo izračunati valnu duljinu  $\lambda$  ispitivanih rendgenskih zraka kada znamo  $d$  i  $\Theta$ . Oba su mjerena važna za istraživanje strukture materije, jer određivanjem  $d$  dobijemo veličinu jedinične celije kristalne rešetke, a tim razmak i veličinu njezine strukturne jedinice, dok nam određivanje  $\lambda$ , kako ćemo vidjeti, služi za karakteriziranje elementa od kojeg se sastoji antikatoda u rendgenskoj cijevi. Zato su W. H. Bragg i W. L. Bragg dobili Nobelovu nagradu za fiziku 1915.

*Fenomen difrakcije rendgenskih zraka*, njihova zrcalna refleksija na atomskim plohamama kristala zapravo je međusobno djelovanje rendgenskih zraka i

elektrona atoma. Rendgenska zraka na svom putu kroz kristal predaje energiju elektronima u atomima i atomi regeneriraju primljenu energiju i zrače je u obliku elektromagnetskih valova iste duljine, i to u svim smjerovima. Na taj način interferiraju se ti valovi, tj. pojačavaju se ili gase.



Sl. 3.25. Eksperimentalni podaci difrakcije rendgenskih zraka na kristalu NaCl

Načelo određivanja strukture kristala — tzv. *rendgenska strukturalna analiza* — jest ovakvo: Odrede se Braggovi kutovi za razne plohe okretanjem kristala oko njegove osi i mjeranjem intenziteta reflektiranih rendgenskih zraka. Dobije se dijagram kao ovaj prikazan na sl. 3.25. za kristal natrij-klorida. On kristalizira u kubičnom sistemu te je poredak atoma uzduž jedne plohe kocke prikazan na sl. 3.26. Prema Braggovu je jednadžbi (3-14):

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d_1 \sin \Theta_1 \\ n\lambda &= 2d_2 \sin \Theta_2 \\ n\lambda &= 2d_3 \sin \Theta_3 \end{aligned}$$

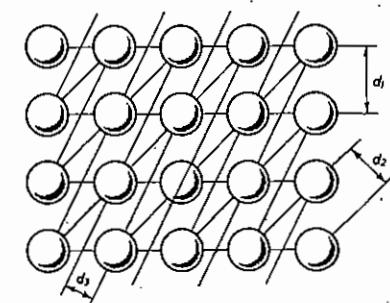
Drugim riječima, razmaci između ploha atoma odnose se kao recipročne vrijednosti sinusova pripadajućih Braggovih kutova:

$$d_1 : d_2 : d_3 = 1/\sin \Theta_1 : 1/\sin \Theta_2 : 1/\sin \Theta_3.$$

Prema tome, da se pomoću Braggove jednadžbe odredi poredak atoma u kristalnoj rešetki iz relativnih vrijednosti od  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  itd., nije ni potrebno poznavati valne duljine upotrijebljenih rendgenskih zraka.

Iz dijagrama Braggova kuta (sl. 3.25) vidimo da se refleksije ponavljaju kod vrijednosti  $\sin \Theta$  koje odgovaraju vrijednostima 1, 2, 3 za cijeli broj  $n$ . Te se vrijednosti nazivaju *redom refleksije*. Refleksije koje se ponavljaju, kako se vidi iz dijagrama, sastoje se od jedne slabe kod manjeg kuta i jedne jače kod većeg kuta. Prema Braggovoj jednadžbi (3-14) to znači da se rendgenska zraka sastojala od zraka dviju valnih duljina. Zraka manje valne duljine imala je slabiji intenzitet od zrake veće valne duljine. Iz vrijednosti za  $\Theta$  u dijagramu za refleksiju 1. reda ( $n = 1$ ) možemo izračunati valne duljine tih dviju rendgenskih zraka ako znamo razmak atomskih ploha u kristalu natrij-klorida. Njega možemo izračunati, kako je prikazano na str. 87 i 105. iz gustoće ( $\rho$ ) kristala, njegove molarne mase ( $M$ ) i Avogadrove konstante ( $L$ ), pa imamo da je  $d = (4M/\rho L)^{1/3}$ , gdje je 4 broj natrijevih, odnosno klorovih atoma, koji pripadaju jediničnoj celiji natrij-klorida.

### 3.8. Suvremeni pojam kemijskog elementa



Sl. 3.26. Razmaci između različitih redova atoma u kristalu

Kako je taj razmak 281 pm, Braggov kut zraka kraće valne duljine za refleksiju 1. reda je  $5^\circ 18'$ , to je valna duljina zrake, tzv.  $K_\alpha$ -linije (v. str. 124):

$$\lambda = 2d \sin \Theta = 2 \cdot 281 \text{ pm} \cdot \sin 5^\circ 18' = 2 \cdot 281 \text{ pm} \cdot 0,0924 = 51,9 \text{ pm.}$$

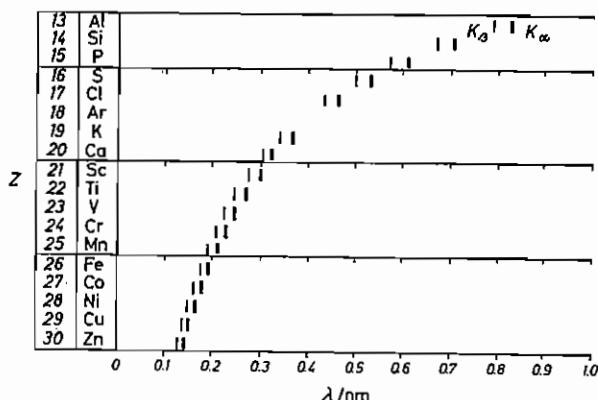
Analogno je valna duljina druge zrake, tzv.  $K_\beta$ -linije,  $\lambda = 58,7$  pm. Te vrijednosti odgovaraju linijama  $K_\alpha$  i  $K_\beta$  elementa paladija, koji je i bio u rendgenskoj eijevi kao antikatoda. To je, kako vidimo, princip određivanja sastava tvari pomoću rendgenskih zraka.

### 3.8. SUVREMENI POJAM KEMIJSKOG ELEMENTA

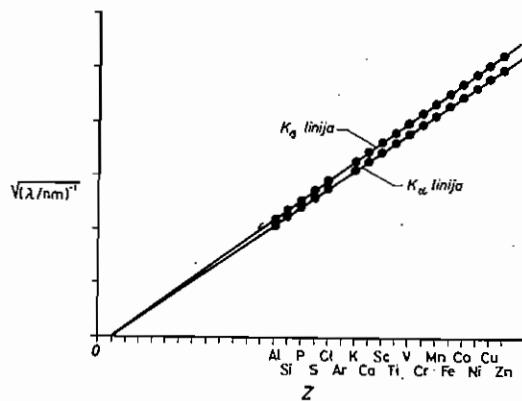
Otkrića o strukturi atoma potkraj 19. i početkom 20. stoljeća dala su i pojmu kemijskog elementa dublje značenje nego što ga je imao dva i pol stoljeća, počevši od Roberta Boylea. Prema Daltonu kemijski element je vrsta materije koja se sastoji samo od jedne odredene vrste atoma. Kemijski spoj je vrsta tvari koja nastaje spajanjem atoma različitih elementata, što znači da se kemijski spoj sastoji od dvije različite vrste atoma ili njih više.

Pitanje je sada što se razumije pod odredenom *vrstom atoma*. Odgovor daju rezultati radova fizičara Rutherforda, Moseleya i Bohra.

Engleski fizičar H. G. J. MOSELEY [Mozli] izmjerio je 1913. Braggovom metodom valne duljine rendgenskih zraka dobivenih s antikatodama raznih elementarnih tvari. Time je dobio po dvije valne duljine za svaki element,  $K_\alpha$ -liniju i  $K_\beta$ -liniju, tj. snimio je *emisiski spektar* rendgenskih zraka za pojedine elemente. Poredavši spekture jedan iznad drugog u redu elemenata po rastućim atomskim masama, Moseley je našao, kako se vidi na sl. 3.27, da se valne duljine rendgenskih zraka pravilno mijenjaju u redu elemenata s rastućim atomskim masama. Moseley je zatim ustanovio da recipročne vrijednosti drugog korijena valne duljine rendgenske zrake ( $1/\lambda^2$  = valni broj), odnosno drugog korijena iz frekvencije (jer je frekvencija  $v = c/\lambda$ ) leže na pravcu kada ih stavimo nasuprot redu elemenata poredanom po atomskim masama koje rastu, kako se vidi na sl. 3.28. Dobiveni dijagram naziva se *Moseleyevim dijagrame*. Na temelju tih pravilnosti Moseley je postavio *linearni zakon elemenata* i dao svakom elementu u nizu broj koji je nazvao *rednim brojem elementa* ( $Z$ ). Matematički možemo izraziti Moseleyevi linearni zakoni elemenata ovim odnosom:



Sl. 3.27. Spektri rendgenskih zraka elemenata od Al do Zn



Sl. 3.28. Moseleyev dijagram

$$\frac{1}{\lambda} = \text{konstanta} \cdot (Z - 1)^2. \quad (3-15)$$

(v. jedn. 5–16).

Kasnije je pokazano, na temelju radova Rutherforda o nabiju atomske jezgre, kao i Bohrove teorije strukture atoma (v. str. 128), da je redni broj elementa jednak broju protona, odnosno pozitivnih nabija jezgre njegovih atoma pa se redni broj još zove *atomska broj*. Kako je pozitivni naboj jezgre jednak višekratniku negativnog nabaja jednog elektrona, to je atomska broj taj višekratnik. Prema tome, jezgra s atomskim brojem  $Z$  ima naboj  $Z e$ , gdje je  $e$  naboj elektrona. Tako najjednostavniji atom — atom vodika — ima  $Z = 1$  i naboj jezgre  $+1e$ . Drugim riječima, određena vrsta atoma ima određeni naboj jezgre, odnosno određen atomska broj. Odatle izvodimo definiciju elementa: *Ke-  
mijski element je skup svih atoma s istim nabojem jezgre*. Ili, *element je tvar čiji svi atomi imaju isti naboj jezgre*. Do danas je

### 3.9. Izotopi i struktura atomske jezgre

poznato 109 elemenata ili vrsta atoma koji su, prema definiciji, okarakterizirani atomskim brojevima od 1 do 109 (v. str. 595).

Može se još spomenuti da emisijski spektar rendgenskih zraka dobiven antikatodom koja je načinjena od kemijskog spoja, sadrži karakteristične linije svih elemenata prisutnih u kemijskom spoju. Na taj način može se pomoću rendgenskih zraka ustanoviti sadrži li ispitivana tvar atome samo jednog atomskega broja, tj. da li je elementarna tvar, ili sadrži atome dvaju ili više atomskega brojeva, tj. da li je kemijski spoj, odnosno smjesa. Zbog toga je spektar rendgenskih zraka ispitivane tvari jedan od najboljih do sada poznatih načina da se ustanovi je li neka tvar elementarna tvar ili spoj, odnosno smjesa.

Postoje još dva kriterija da li je neka tvar kemijski spoj. Iz definicije kemijskog spoja proizlazi:

1. Neka je tvar kemijski spoj ako se može kemijskom reakcijom rastaviti na dvije različite tvari ili više. Na primjer, živa-oksid je spoj jer se može rastaviti grijanjem na živu i kisik.

2. Ako dvije ili više tvari reagiraju tako da daju novu tvar, ta je tvar kemijski spoj. Na primjer, natrij i klor, ako su u određenom masenom odnosu, reagiraju dajući samo natrij-klorid.

### 3.9. IZOTOPI I STRUKTURA ATOMSKE JEZGRE

Već je 1886. engleski fizičar WILLIAM CROOKES nabačio misao da atomi jednog te istog elementa nemaju istu masu. Tek je 1913. pokazao J. J. THOMSON, ispitujući specifični naboj ( $e/m$ ) kanalnih zraka dobivenih plinom neonom, da su atomi neon-a smjesa atoma dvaju različitih masa. Nekako u isto vrijeme našao je engleski fizičar F. SODDY (dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1921.), da je olovo u radioaktivnim rudama manje atomske mase od olova u olovnim rudama. Soddy je atome jednog te istog elementa koji se međusobno razlikuju po masi, ali su inače identični po kemijskim osobinama, nazvao *izotopima*. Kako je praktički cijela masa atoma koncentrirana u atomskoj jezgri, očito je da se izotopi razlikuju po strukturi jezgre.

Kako su Moseleyeva istraživanja pokazala da je broj protona u jezgri atoma određenog elementa točno određen ( $= Z$ ), očito je da jezgra mora sadržavati još jednu vrstu čestica, koje nisu električki nabijene, ali imaju određenu masu. Različit broj tih neutralnih čestica u istovrsnim atomima uzrokuje pojavu izotopije. Godine 1932. otkrio je engleski fizičar JAMES CHADWICK [Čedvik] da se u atomskoj jezgri nalaze čestice kojih je masa neznatno veća od mase protona, ali te čestice nemaju električnog naboja. Zbog toga ih je nazvao *neutronima*. Za to svoje otkriće dobio je Chadwick Nobelovu nagradu za fiziku 1935.

Nakon tih otkrića dobili smo sliku o strukturi atomske jezgre: atomska jezgra sastoji se od protona i neutrona. Masa atoma jednaka je zbroju mase protona i neutrona prisutnih u jezgri. O broju protona u jezgri ovisi naboje jezgre. Prema tome je atomska broj broj protona u jezgri. Broj protona i neutrona u jezgri naziva se *masenim brojem* ( $A$ ).

Kako se sastavni dijelovi jezgre nazivaju *nukleonima* (nukleus = jezgra), to je prema onome što je rečeno maseni broj jezgre jednak broju njezinih nukleona.

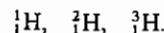
Prema tome, *izotopi* su atomi kojih jezgra sadrži isti broj protona, ali različit broj neutrona.

Vrsta atoma određenog sastava jezgre, tj. s određenim brojem protona i određenim brojem neutrona, odnosno određenog atomskog broja ( $Z$ ) i određenog masenog broja ( $A$ ), naziva se *nuklid*. Element je, dakle, smjesa nuklida istoga atomskog broja ( $Z$ ), tj. smjesa izotopa.

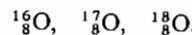
Svi poznati elementi imaju dva ili više izotopa. U nekim slučajevima (npr. berilij, fluor, natrij, aluminij) postoji u prirodi samo jedan izotop jer su ostali nestabilni (radioaktivni). Najveći broj stabilnih izotopa, njih 10, ima kositar. Element vodik sastoji se od dva stabilna izotopa u odnosu 1 : 0,0002, tj. na 5 000 dijelova lakšeg izotopa dolazi 1 dio težeg izotopa. Atomska jezgra lakšeg izotopa, tzv. procija, sastoji se od 1 protona, a jezgra težeg izotopa, nazvanog deuterij, sastoji se od 1 protona i 1 neneutrona, a naziva se *deuteronom*. Postoji i treći izotop vodika, nazvan tricij, koji je nestabilan. Njegova jezgra *triton* sastoji se od 1 protona i 2 neutrona, te ima maseni broj 3.

Kemijske su osobine svih izotopa jednog te istog elementa iste jer uglavnom ovise o atomskom broju jezgre, a ne o njezinoj masi. Međutim, brzina kemijske reakcije ovisi i o masi, dakle o vrsti izotopa dotičnog elementa. To je tzv. *izotopski efekt*.

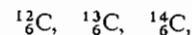
Simbole izotopa pišemo tako da broj mase stavljamo kao indeks lijevo (u starijim djelima: desno) gore, a atomski broj lijevo dolje:  ${}_1^2E$ . Na primjer, izotope vodika prikazujemo ovako:



Stabilni izotopi kisika jesu:



Izotopi ugljika jesu:



od kojih je  ${}^{14}\text{C}$  nestabilan (radioaktivan).

### 3.10. FORMULE KEMIJSKIH SPOJEVA I FORMULSKA JEDINKA

Kao što elemente prikazujemo njihovim kraticama, simbolima, i kemijske spojeve prikazujemo skupom simbola onih elemenata koji čine dotični kemijski spoj (tzv. *elementarni sastav*). Taj skup simbola, koji prikazuje sastav kemijskog spoja, nazivamo *formulom kemijskog spoja*. Dok se simbolom označuje samo jedna vrsta atoma, odnosno jedan jedini atom, formulom označujemo skup različitih vrsta atoma koji se nalaze spojeni u molekuli dotičnog kemijskog spoja, ako je on molekulske strukture (v. str. 48). Drugim riječima, formula nam prikazuje koji su atomi i u kojem brojčanom odnosu spojeni u kemijskom spoju ako je on atomske strukture. Zato možemo općenito kazati da formulom označujemo skup atoma koji čine tzv. (*formulsku*) *jediniku*. Tako 1 atom Na i 1 atom Cl u formuli NaCl ne označuju molekulu, već jedinku spoja natrij-klorid, koji je atomske, a ne molekulske strukture. Međutim, formula vode  $\text{H}_2\text{O}$ , koja je molekulske strukture, predstavlja i molekulu i jedinku vode. No, ponekad se jednostavnosti radi i takve formulske jedinice kao što je NaCl nazivaju molekulama u širem smislu. Skup istovrsnih atoma koji se nalaze u molekulama elementarne tvari, i koji predočuje molekulu, označujemo *formulom elementarne tvari*.

### 3.11. KEMIJSKE REAKCIJE I JEDNADŽBE KEMIJSKIH REAKCIJA

Hoćemo li dakle, napisati formulu nekog kemijskog spoja ili elementarne tvari, moramo znati iz kojih se atoma i koliko njih sastoji (formulska) jedinka. Evo nekoliko formula elementarnih tvari i spojeva:

Tvar	Formula	Sastav jedinke
kisik	$\text{O}_2$	2 atoma kisika
ozon	$\text{O}_3$	3 atoma kisika
fosfor, bijeli	$\text{P}_4$	4 atoma fosfora
fosfor, crveni	$\text{P}_n$	mnoštvo atoma fosfora
natrij-klorid	$\text{NaCl}$	1 atom natrija i 1 atom klorra
voda	$\text{H}_2\text{O}$	2 atoma vodika i 1 atom kisika
vodik-peroksid	$\text{H}_2\text{O}_2$	2 atoma vodika i 2 atoma kisika
kalcij-karbonat	$\text{CaCO}_3$	1 atom kalcija, 1 atom ugljika i 3 atoma kisika

Dakle, formulu dobijemo tako da atome koji čine (formulsku) jedinku, tj. njihove simbole, napišemo jedan do drugog, a broj istovrsnih atoma označimo uz simbol u formi indeksa nadesno dolje.

Kasnije ćemo upoznati i druge vrste formula, kao što su strukturne, elektronske itd.

Sada možemo dati i definiciju atoma: Atom je najmanja količinska jedinka elementa odnosno elementarne tvari, koji može postojati ili sam ili kemijski vezan s drugim atomima istog ili drugih elemenata.

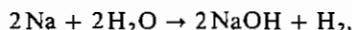
### 3.11. KEMIJSKE REAKCIJE I JEDNADŽBE KEMIJSKIH REAKCIJA

Kemijskom promjenom ili kemijskom reakcijom nastaju nove tvari koje imaju kemijska svojstva različita nego početne tvari. Bitno je, dakle, za kemijsku reakciju *promjena kemijskih svojstava* tvari koje međusobno reagiraju. Nije dovoljno kazati da je uz kemijsku reakciju vezana promjena svojstava tvari, jer ta mogu biti i fizičke prirode. Tako isparavanjem tekuće vode nastaje vodena para. Iako vodena para ima svojstva drukčija od tekuće vode, ipak isparivanje vode nije kemijska reakcija, već samo fizička promjena. Njime je, naime, voda samo promijenila agregatno stanje. I tekuća voda i vodena para imaju ista kemijska svojstva koja se očituju u kemijskim reakcijama. Tako i voda i vodena para reagiraju s metalnim natrijem, pri čemu u oba slučaja nastaju plinoviti vodik i natrij-hidroksid. To je i potpuno razumljivo ako se sjetimo da su voda i vodena para iste po svom kemijskom sastavu, tj. imaju formulu  $\text{H}_2\text{O}$ .

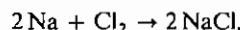
Kao daljnje primjere kemijskih reakcija možemo spomenuti reakciju između metalnog natrija i plinovitog klorra, gdje nastaju kristalići natrij-klorida; ili reakciju između plinovitog klorra i plinovitog vodika uz prisutnost svjetlosne energije, pri čemu nastaje plinoviti klorovodik itd.

Kemijsku reakciju možemo ukratko prikazati *kemijskom jednadžbom*. Na lijevoj strani jednadžbe pišemo formule ili simbole tvari koje stupaju u kemijsku reakciju, tzv. *reaktante*. Na desnoj strani jednadžbe pišemo formule ili simbole tvari koje nastaju kemijskom reakcijom, tzv. *produkte*. Kako kod kemijske reakcije ne mogu atomi ni nastati ni nestati, to mora biti broj bilo koje vrste atoma na lijevoj strani jednadžbe (tj. reaktanata) jednak broju iste vrste atoma na desnoj strani jednadžbe (tj. produkata). Drugim riječima, točno određen broj

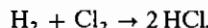
jedinki, odnosno molekula, odnosno atoma, međusobno reagira. Taj cijeli broj, koji zovemo *koefficijentom*, stavljamo ispred formule, odnosno simbola. Za navedene primjere kemijskih reakcija imamo:



tj. dva atoma natrija i 2 molekule vode reagirajući daju 2 jedinke natrij-hidroksida i 1 molekulu vodika;

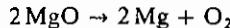


tj. 2 atoma natrija i 1 molekula klora reagirajući daju 2 jedinke natrij-klorida;

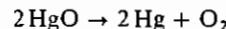


tj. molekula vodika i molekula klora reagirajući daju 2 molekule klorovodika.

Prema tome, hoćemo li prikazati neku kemijsku reakciju kemijskom jednadžbom, moramo znati reaktante i proekte te kemijske reakcije. Tada lako odredimo koefficijente jednadžbe primjenom zakona o održanju mase. To ujedno znači da jednadžba ne mora prikazivati moguću kemijsku reakciju. Tako jednadžba



zadovoljava zakon o održanju mase, ali stvarno ne prikazuje moguću kemijsku reakciju raspada MgO. Međutim, jednadžba



prikazuje stvarnu kemijsku reakciju raspadanja živa-oksida na živu i kisik.

Na temelju tih razmatranja možemo dati ovu općenitu *definiciju kemijske reakcije*: Kemijska reakcija je *kemijski oblik gibanja materije* u kome se atomi u reagirajućim tvarima pregrupiraju stvarajući nove tvari, tj. kod kemijske reakcije ostaju vrste atoma odnosno kemijski elementi nepromijenjeni.

### 3.12. PRIMJERI I ZADACI

#### Primjer 1.

Zadana je duljina brida,  $a$ , jedinične čelije jednostavne kubične prostorne rešetke. Ako zamislimo njezinih osam atoma kao kugle koje se dodiruju uzduž brida kocke, koliki je udio praznog prostora u zadanoj kocki?

*Rješenje:*

Jednostavna kubična rešetka sadrži jedan atom.

$$\text{Udio praznog prostora} = \frac{\text{prazni prostor}}{\text{volumen zadane kocke}} = \frac{\text{volumen kocke} - \text{volumen jednog atoma}}{\text{volumen kocke}}$$

$$\text{Volumen kocke} = a^3.$$

$$\text{Volumen kugle} = \frac{4r^3\pi}{3}.$$

#### 3.12. Primjeri i zadaci

Radius atoma treba izraziti pomoću zadane vrijednosti, a to je brid kocke,  $a$ . Budući da se atomi dodiruju uzduž brida kocke, to je  $a = 2r$ , odnosno  $r = (1/2)a$ . Uvrstimo tu vrijednost u izraz za volumen kugle:

$$\text{Volumen kugle} = \frac{4a^3\pi}{24} = \frac{a^3\pi}{6}.$$

$$\text{Udio praznog prostora} = \frac{a^3 - \frac{a^3\pi}{6}}{a^3} = 1 - \frac{\pi}{6} = 0,476.$$

#### Primjer 2.

Elementarni paladij kristalizira u plošno centriranoj kocki s duljinom brida  $a = 3,89 \cdot 10^{-10}$  m. a) Kolika je udaljenost između središta najблиžih atoma? b) Koliki je radius atoma paladija? c) Kolika je gustoća paladija?

*Rješenje:*

a) U plošno centriranoj kocki atomi se dodiruju uzduž plošne dijagonale kocke. Prema tome, duljina dijagonale iznosi četverostruki radius atoma Pd. Kako udaljenost između središta dvaju najблиžih atoma paladija ( $d$ ) iznosi dva radiusa ( $r$ ), imamo:

$$2r = d = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{3,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{\sqrt{2}} = 2,75 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \frac{1 \cdot 10^{12} \text{ pm}}{\text{m}} = 275 \text{ pm}.$$

b) Radius paladijeva atoma jest polovina udaljenosti između dva atoma:

$$r = 275 \text{ pm}/2 = 138 \text{ pm}.$$

c) Kako je gustoća omjer mase i volumena, to je za računanje gustoće potrebno najprije izračunati masu (iz molarne mase, jedn. (4-8)) i volumen jedinične čelije (kojoj pripadaju 4 atoma) paladija. Molarna masa Pd je  $M(\text{Pd}) = 106,42 \text{ g mol}^{-1}$  pa je masa jedinične čelije:

$$m = 4 \cdot M/L = 4 \cdot 106,42 \text{ g mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 7,068 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Volumen jedinične čelije je:

$$V = a^3 = (3,89 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = 58,9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \cdot \left( \frac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3} \right) = 5,89 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Odatle je gustoća paladija:

$$\rho = m/V = \frac{70,68 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{5,89 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 12,0 \text{ g cm}^{-3}$$

#### Primjer 3.

Rubidij-jodid ima kristalnu strukturu cezij-klorida, odnosno jediničnu čeliju mu predstavlja prostorno centrirana kocka (v. sl. 6.73).

- a) Ako je radius  $\text{Rb}^+$ -iona  $1,49 \cdot 10^{-10}$  m, a  $\text{I}^-$ -iona  $2,17 \cdot 10^{-10}$  m, kolika je najmanja udaljenost između  $\text{Rb}^+$ - i  $\text{I}^-$ -iona? b) Kolika je najmanja udaljenost između  $\text{Rb}^+$ - i  $\text{Rb}^+$ -iona? c) Da li se rubidijski ioni međusobno dodiruju? d) Koliko  $\text{Rb}^+$ -iona na toj udaljenosti okružuje određeni  $\text{Rb}^+$ -ion? e) Koliki je volumen jedinične čelije RbI?

**Rješenje:**

a) Najmanja udaljenost između  $\text{Rb}^+$ -iona i  $\text{I}^-$ -iona jest udaljenost tih iona uzduž pravca na kojem se oni dodiruju. U ovom slučaju to je prostorna dijagonala kocke. Prema tome, najmanja udaljenost tih iona jednaka je zbroju njihovih radiusa:

$$1,49 \cdot 10^{-10} \text{ m} + 2,17 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3,66 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$\text{odnosno } 3,66 \cdot 10^{-10} \text{ m} \left( \frac{10^{12} \text{ pm}}{\text{m}} \right) = 3,66 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{12} \text{ pm} = 3,66 \cdot 10^2 \text{ pm}.$$

b) Možemo smatrati da se  $\text{Rb}^+$ -ioni nalaze na uglovima kocke. Prema tome, najmanja udaljenost između  $\text{Rb}^+$ - $\text{Rb}^+$ -iona mora biti jednaku bridu kocke. Da bismo izračunali brid kocke, polazimo od činjenice da se na prostornoj dijagonali kocke ( $a\sqrt{3}$ ) nalaze dva radiusa  $\text{Rb}^+$ -iona i dva radiusa  $\text{I}^-$ -iona. Dakle:

$$a\sqrt{3} = 2r(\text{Rb}^+) + 2r(\text{I}^-) = 7,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$a = \frac{7,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{\sqrt{3}} = 4,23 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

c)  $a = 4,23 \cdot 10^{-10} \text{ m} > 2r(\text{Rb}^+) = 2,98 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$\text{Rb}^+$ -ioni se međusobno ne dodiruju.

d) Ako određeni  $\text{Rb}^+$ -ion stavimo u središte zamišljenog koordinatnog sustava, na udaljenosti od  $4,23 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  naći ćemo dva  $\text{Rb}^+$ -iona na osi x, dva na osi y i dva na osi z: dakle ukupno 6  $\text{Rb}^+$ -iona.

e) Volumen jedinične čelije je  $V = a^3 = (4,23 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = 75,68 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 75,68 \cdot 10^{-30} \cdot 10^6 \text{ cm}^3 = 7,57 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ .

**Primjer 4.**

Ako duljina vala  $\text{K}_x$ -zrake željeza ( $Z(\text{Fe}) = 26$ ) iznosi 180 pm, kolika je duljina vala  $\text{K}_x$ -zrake telura ( $Z(\text{Te}) = 52$ ) i duljina vala  $\text{K}_x$ -zrake platine ( $Z(\text{Pt}) = 78$ )?

**Rješenje:**

Prema Moseleyevu zakonu duljina vala ( $\lambda$ )  $\text{K}_x$ -zrake obrnuto je razmjerna kvadratu rednog broja ( $Z$ ) elementa umanjenom za »zasjenjenje«, tj. 1 (v. jedn. 3-15 i 5-16):

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - 1)^2.$$

Kada je  $Z \gg 1$ , može se 1 zanemariti u odnosu na  $Z$ , pa se dobije jednostavan izraz za valnu duljinu  $\text{K}_x$ -zrake teških elemenata:

$$\lambda = \frac{1}{KZ^2}, \text{ odnosno } K = \frac{1}{\lambda_1 Z_1^2} = \frac{1}{\lambda_2 Z_2^2} = \frac{1}{\lambda_3 Z_3^2} = \dots$$

pa je:

$$\lambda_1 Z_1^2 = \lambda_2 Z_2^2 = \lambda_3 Z_3^2 = \dots$$

odnosno:

$$\lambda(\text{Fe}) \cdot Z^2(\text{Fe}) = \lambda(\text{Te}) \cdot Z^2(\text{Te}) = \lambda(\text{Pt}) \cdot Z^2(\text{Pt}),$$

dakle:

$$180 \text{ pm} \cdot 26^2 = \lambda(\text{Te}) 52^2 = \lambda(\text{Pt}) \cdot 78^2$$

Odatle je:

$$\lambda(\text{Te}) = \frac{180 \text{ pm} \cdot 26^2}{52^2} = 45 \text{ pm}$$

**3.12. Primjeri i zadaci**

$$\lambda(\text{Pt}) = \frac{180 \text{ pm} \cdot 26^2}{78^2} = 20 \text{ pm}$$

**Primjer 5.**

Izračunajte valnu duljinu  $\text{K}_x$ -zrake telura i platine koristeći se izrazom Moseleyeva zakona (jed. 5-16):

$$\frac{1}{\lambda} = (Z - 1)^2 \cdot R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

gdje je  $R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ .

**Rješenje:**

Za telur:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot 51^2 \cdot 3/4$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot 2601 \cdot 0,75$$

$$\frac{1}{\lambda} = 2853,3 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot 0,75$$

$$\frac{1}{\lambda} = 2139,9 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = 2,1399 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{2,1399 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}} = 0,467 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{12} \text{ pm} = 46,7 \text{ pm}.$$

Za platinu:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot 77^2 \cdot 0,75$$

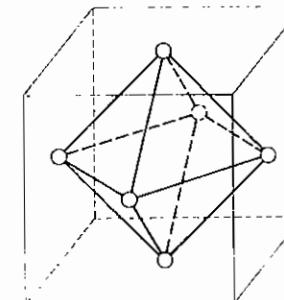
$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot 5929 \cdot 0,75$$

$$\frac{1}{\lambda} = 4,878 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{4,878 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}} = 0,20 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{12} \text{ pm} = 20 \text{ pm}.$$

Karakteristiku teseralnog sustava čine tri jednake i međusobno okomite osi ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , v. sl. 3.1). Prema tome, svaki geometrijski oblik koji zadovoljava navedene uvjete pripada teseralnom sustavu. Osim kocke, teseralnom sustavu pripadaju još dva, za kemiju naročito važna geometrijska oblika: a) pravilni *oktaedar* i b) pravilni *tetraedar*.

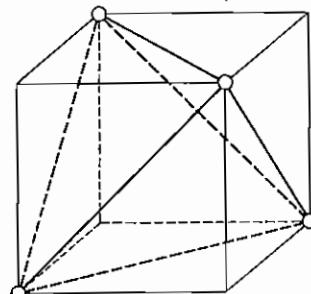
a) Pravilni oktaedar je potpuni lik teseralnog sustava (tzv. holoedar) kao i kocka. Oktaedar je sastavljen od osam ploha, od kojih svaka predstavlja istostranični trokut. Može se dovesti u vezu s kockom ako spojimo atome koji se nalaze u središtu ploha plošno centrirane kocke (sl. 3.29). Jasno je vidljivo da su udaljenosti središta atoma na suprotnim plohama kocke jednake i jednake su bridu kocke. Oktaedar je vrlo važan za kemiju čvrstog stanja, a istodobno je oblik



Sl. 3.29. Pravilan oktaedar

koji imaju mnogi kompleksni ioni (v. str. 306). U slučaju oktaedarskih kompleksa metalni ion se nalazi u središtu oktaedra, a ligandi (vidi str. 306) zauzimaju vrhove oktaedra (v. sl. 6.81).

b) Tetraedar je hemiedar teseralnog sustava (hemiedrija = polovina stranica), i nastaje iz oktaedra gubitkom stanovitih elemenata simetrije, ali je prikladnije i preglednije ako se tetraedar izvede od heksaedra (kocke) (sl. 3.30). Ako na suprotnim uglovima kocke zamislimo četiri atoma, pa ako te atome povežemo plošnim dijagonalama kocke, dobivamo pravilni tetraedar. Tetraedar ima četiri ekvivalentna vrha (ili ugla) i šest bridova. Svi bridovi su jednaki i jednaki su plošnoj dijagonali odgovarajuće kocke. Bridovi tetraedra ogradiju četiri plohe tetraedra. Kako su bridovi tetraedra isti, to i plohe tetraedra predstavljaju istostranične trokute. Središte tetraedra identično je sa središtem odgovarajuće kocke.



Sl. 3.30. Pravilan tetraedar

Tetraedar je vrlo značajan geometrijski lik za kemičare jer mnoge molekule a i mnogi ioni (v. sl. 6.85) imaju tetraedarsku prostornu strukturu. Kod tetraedarskih molekula atomi jednog elementa mogu zauzimati samo vrhove tetraedra ( $P_4$ ) (v. sl. 6.42) ili se atom jednog elementa nalazi u središtu tetraedra, a atomi drugog elementa na njegovim vrhovima ( $CH_4$ ) (v. sl. 6.23). Raspored atoma u tetraedarskoj strukturi najbolje možemo shvatiti ako na ravnu ploču stavimo tri kuglice koje se međusobno dodiruju u obliku trokuta, a četvrta kuglica stavimo u tako nastalu udubinu (sl. 3.8.b).

#### Primjer 5.

Zadano je šest kuglica koje čine pravilni oktaedar (četiri kuglice čine kvadrat, jedna se nalazi ispod a jedna iznad te ravnine). Svaka od tih kuglica ima radijus  $r = 25 \text{ mm}$ . Koliki je maksimalni radijus kuglice koja se može smjestiti u oktaedarsku šupljinu?

*Rješenje:*

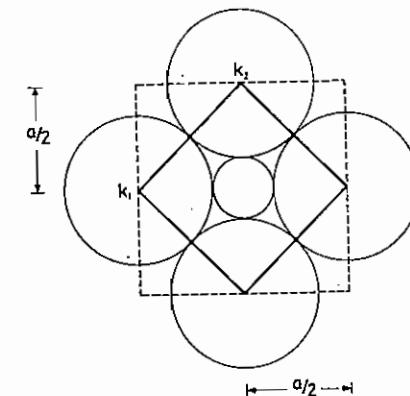
Slika 3.31. prikazuje presjek kroz kvadratnu ravninu oktaedra. Isprekidana linija predstavlja presjek odgovarajuće kocke, a puna linija četiri brida oktaedra. Kuglice se dodiruju uzduž brida oktaedra. Ako je  $l$  duljina brida kocke, onda je udaljenost  $l$  središta dviju susjednih kuglica (npr.  $k_1$  i  $k_2$ ):

$$l = a/\sqrt{2}$$

$$a/\sqrt{2} = 50 \text{ mm}$$

$$a = 70,7 \text{ mm.}$$

#### 3.12. Primjeri i zadaci



Sl. 3.31. Nacrt uz primjer 6

Na toj udaljenosti nalaze se dva radijusa većih kuglica i dijometar manje kuglice:

$$d + 50 \text{ mm} = 70,7 \text{ mm}$$

$$d = 70,7 \text{ mm} - 50 \text{ mm} = 20,7 \text{ mm}$$

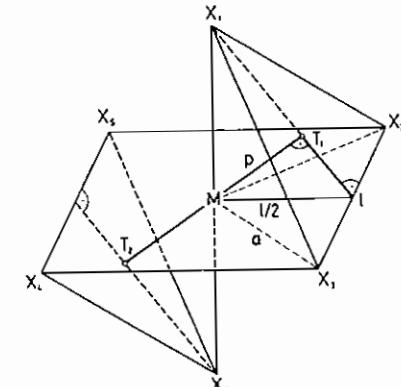
$$r = d/2 = 10,45 \text{ mm.}$$

#### Primjer 6.

U oktaedarskom kompleksnom ionu (v. sl. 6.81) udaljenost između centralnog iona i bilo kojeg liganda iznosi 200 pm. Izračunajte udaljenost između dviju suprotnih i paralelnih ploha oktaedra.

*Rješenje:*

Tražena udaljenost između paralelnih ploha oktaedra jest okomica koja povezuje težišta ploha ( $T$ ) prolazeći kroz središte oktaedra ( $M$ ), jer središte oktaedra s bilo kojom plohom čini pravilnu piramidu (sl. 3.32).

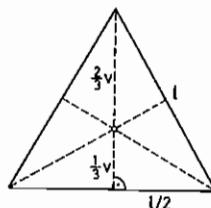


Sl. 3.32. Nacrt uz primjer 6

Zadana je udaljenost između centralnog iona i liganda ( $a$ ). Iz sl. 3.32. proizlazi da je:

$$\text{brid oktaedra, } l = a\sqrt{2},$$

pa je iz sl. 3.33.:



Sl. 3.33. Načrt uz primjer 6

$$\text{visina plohe oktaedra, } v = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{2}}, \text{ odnosno } \frac{1}{3}v = \frac{a}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}.$$

Udaljenost središta oktaedra i težišta plohe ( $p$ ) je dakle (sl. 3.31):

$$p = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Udaljenost dviju ploha ( $2p$ ) je:

$$2p = \frac{2a}{\sqrt{3}} = \frac{2 \cdot 200 \text{ pm}}{\sqrt{3}} = 231 \text{ pm.}$$

### Primjer 7.

Molekula  $\text{CH}_4$  ima tetraedarsku prostornu strukturu s ugljikovim atomom u središtu tetraedra (v. sl. 3.34). Ako je udaljenost C—H jednaka 109,1 pm, izračunajte udaljenost između središta dvaju vodikovih atoma.

*Rješenje:*

Razmak između središta atoma ugljika i vodika jednak je polovini duljine prostorne dijagonale referentne kocke. Ako brid kocke označimo kao  $a$ , onda je prostorna dijagonala kocke jednaka  $a\sqrt{3}$ . Prema tome:

$$\frac{1}{2}a\sqrt{3} = 109,1 \text{ pm},$$

odnosno:

$$a = \frac{2 \cdot 109,1 \text{ pm}}{\sqrt{3}}$$

Udaljenost između središta dvaju vodikovih atoma jednaka je plošnoj dijagonali referentne kocke, odnosno  $a\sqrt{2}$ .

$$\text{Udaljenost H—H} = a\sqrt{2} = \frac{2 \cdot 109,1 \sqrt{2}}{\sqrt{3}} \text{ pm} = 178,1 \text{ pm.}$$

### Primjer 8.

$\text{CH}_4$  ima oblik pravilnog tetraedra. Izračunajte kut koji dva atoma vodika čine s atomom ugljika (kut HCH, v. sl. 6.23). Zadan je brid  $a$  referentne kocke.

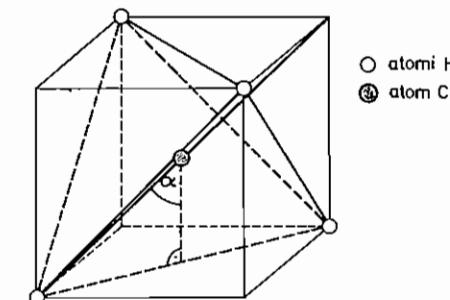
*Rješenje:*

Naćin rješavanja zadatka prikazan je na slici 3.34. Ako od središta C-atoma spustimo okomicu na plošnu dijagonalu baze kocke, dobivamo pravokutni trokut kome je hipotenuza polovina prostorne dijagonale kocke, a kateta nasuprot kutu  $\alpha$  jednaka je polovini plošne dijagonale kocke. Prema tome je:

$$\sin \alpha = \frac{(1/2)a\sqrt{2}}{(1/2)a\sqrt{3}} = 0,8165$$

$$\alpha = 54^\circ 44' \text{ odnosno } 54,73^\circ, \text{ odnosno } 0,958 \text{ rad.}$$

Traženi kut CHC je  $2\alpha = 109^\circ 28'$ , odnosno  $109,5^\circ$ , odnosno  $1,916 \text{ rad}$  ( $1^\circ = (\pi/180) \text{ rad} \approx 0,0175 \text{ rad}$ ).



Sl. 3.34. Tetraedarska struktura molekule  $\text{CH}_4$

### Zadaci

- 3.12.1. Zadan je brid ( $a$ ) prostorno centrirane kubične rešetke. Ako zamislimo njezinih devet atoma kao kugle koje se dodiruju uzduž prostorne dijagonale kocke, koliki je udio pravnog prostora u zadanoj kocki?
- 3.12.2. Zadan je brid ( $a$ ) plošno centrirane kubične rešetke. Ako njezinih četrnaest atoma zamislimo kao kugle koje se dodiruju uzduž dijagonale plohe kocke, koliki je udio pravnog prostora u zadanoj kocki?
- 3.12.3. Rubidij kristalizira u prostorno centriranoj kocki, a duljina brida jedinične celije iznosi  $5,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . a) Kolika je najmanja udaljenost između središta dvaju Rb-atoma? b) Koliki je radijus atoma rubidija? c) Koliki je volumen jedinične celije? d) Kolika je gustoća rubidija?
- 3.12.4. Srebro kristalizira u plošno centriranoj kocki. Najmanji razmak između središta dvaju atoma srebra iznosi  $2,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . a) Kolika je duljina brida jedinične celije? b) Kolika je gustoća srebra?

- 3.12.5. Cezij-jodid ima strukturu cezij-klorida (v. sl. 6.73), odnosno kristalizira u prostorno centriranoj kocki. a) Koliki je brid jedinične čelije ako je najmanja udaljenost između središta iona cezija i joda  $3,95 \cdot 10^{-10}$  m? b) Kolika je gustoća CsI?
- 3.12.6.  $\beta$ -kositar kristalizira u jednostavnoj tetragonskoj jediničnoj čeliji. Dimenzije čelije jesu:  $a = b = 3,02 \cdot 10^{-10}$  m i  $c = 3,18 \cdot 10^{-10}$  m. U toj strukturi postoje dvije najmanje udaljenosti između središta atoma kositra. a) Koje su to udaljenosti? b) Koliko najbližih atoma ima određeni atom kositra na svakoj od tih udaljenosti? e) Kolika je gustoća  $\beta$ -Sn?
- 3.12.7. Utvrđeno je da se snop rendgenskih zraka, valne duljine  $1,12 \cdot 10^{-10}$  m reflektira s kristala zatamnujući fotografsku ploču kada upadni kutovi  $\Theta$  imaju ove vrijednosti:  $11,54^\circ$ , odnosno  $0,202$  rad,  $23,58^\circ$ , odnosno  $0,4126$  rad i  $36,87^\circ$ , odnosno  $0,6452$  rad. Odredite razmak ( $d$ ) između slojeva atoma u kristalnoj rešetki.
- 3.12.8. Razmak između slojeva atoma u kristalu ( $d$ ) iznosi  $3,52 \cdot 10^{-10}$  m. Pri kojim se kutovima  $\Theta$  mogu reflektirati rendgenske zrake duljine vala  $1,54 \cdot 10^{-10}$  m ako želimo da dođe do pojačanja reflektiranih zraka (Braggov kut sjaja). Račun izvedite za tri najmanje vrijednosti upadnog kuta  $\Theta$ .
- 3.12.9. Usporedite međusobno dobivene vrijednosti valnih duljina  $K_{\alpha}$ -zrake Sc ( $Z = 21$ ) ako duljina vala  $K_{\alpha}$ -linije vodika iznosi  $1,216 \cdot 10^5$  pm a  $K_{\alpha}$ -zrake platine ( $Z = 78$ ) 20 pm. Za vodik je »zasjenjenje« jednako 0 jer atom vodika ima samo 1 elektron (v. str. 138).
- 3.12.10. Odredite valnu duljinu  $K_{\alpha}$ -zrake itrija ( $Z = 39$ ) ako valna duljina  $K_{\alpha}$ -zrake željeza ( $Z = 26$ ) iznosi 180 pm a  $K_{\alpha}$ -zrake evropija ( $Z = 63$ ) 30,6 pm.
- 3.12.11. Molekula  $AX_6$  ima oblik pravilnog oktaedra. Udaljenost između atoma A i atoma X iznosi 190 pm. Nacrtajte strukturu molekule  $AX_6$  te izračunajte kolike su dvije različite udaljenosti između atoma X.
- 3.12.12. Izračunajte površinu i volumen oktaedra ako je zadan brid oktaedra ( $l$ ).
- 3.12.13. Zadan je kristal natrij-klorida u obliku kocke čiji je brid  $a = 1,00$  cm, a masa  $m = 2,165$  g. U zasićenoj otopini natrij-klorida, koja sadrži nešto uree, taj se kristal ne otapa nego dolazi do prekrstalizacije u pravilni oktaedar. Oktaedarski kristal ima istu masu i gustoću kao i originalni kristal oblika kocke. Kolika je duljina brida oktaedarskog kristala?
- 3.12.14. Četiri atoma, od kojih svaki ima radijus  $r = 280$  pm, složena su tako da njihova središta čine pravilan tetraedar. Koliki može biti najveći radijus atoma koji se može smjestiti u tu tetraedarsku šupljinu?

*Rješenja:*

- 3.12.1. 0,32.  
 3.12.2. 0,26  
 3.12.3. a)  $4,95 \cdot 10^{-10}$  m, b)  $2,48 \cdot 10^{-10}$  m, c)  $18,7 \cdot 10^{-23}$  cm $^3$ , d)  $1,52$  g cm $^{-3}$   
 3.12.4. a)  $4,09 \cdot 10^{-10}$  m, b)  $10,5$  g cm $^{-3}$   
 3.12.5. a)  $4,57 \cdot 10^{-10}$  m, b)  $4,52$  g cm $^{-3}$   
 3.12.6. a)  $3,02 \cdot 10^{-10}$  m i  $3,18 \cdot 10^{-10}$  m, b) 4 atoma i 2 atoma, c)  $6,79$  g cm $^{-3}$

### 3.12. Primjeri i zadaci

- 3.12.7.  $2,800 \cdot 10^{-10}$  m  
 3.12.8.  $12,64^\circ = 12^\circ 38,4' = 0,221$  rad,  $25,94^\circ = 25^\circ 56,4' = 0,454$  rad,  $40,99^\circ = 40^\circ 59,4' = 0,717$  rad  
 3.12.9. 275,7 pm i 275,9 pm  
 3.12.10. 80,0 pm i 79,8 pm  
 3.12.11. a)  $X - X = 269$  pm, b)  $X - X = 380$  pm  
 3.12.12.  $P = 2l^2\sqrt{3}$ ,  $V = (1/3)l^3\sqrt{2}$   
 3.12.13.  $l = 1,28$  cm  
 3.12.14.  $r = 62,9$  pm

## RELATIVNA ATOMSKA I MOLEKULSKA MASA

### 4.1. RELATIVNA ATOMSKA MASA (ATOMSKA TEŽINA) ELEMENATA

John Dalton, koji je 1803. uveo pojam atomske težine, odnosno relativne atomske mase, uzeo je osnovu atomske težine vodikov atom kao najlakši, označivši mu atomsku težinu sa 1. Drugim riječima, relativna atomska masa ( $A_r$ ) bila je omjer mase atoma ( $m_a$ ) elementa i mase atoma vodika ( $m_a(H)$ ):

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

Sve relativne atomske mase elemenata određene u 19. stoljeću odnosile su se na vodik kao standard. Većina vrijednosti određivana je putem spojeva s kisikom, kojemu je relativna atomska masa odredena vrijednošću 16. Dakle, relativne atomske mase elemenata odnosile su se na vodik kao 1 ili na kisik kao 16.

Međutim, 1905. nađeno je točnjim mjerjenjima da se odnos atomske mase vodika i kisika 1:16 razlikuje za oko 1%. Kako je većina relativnih atomskih mase određivana prema kisiku kao 16, zaključeno je da se za relativnu atomsku masu kisika uzme 16,00000, te da se prema tome ispravi samo relativna atomska masa vodika na 1,0078. Tako je kao standardna vrijednost relativne atomske mase uzeta relativna atomska masa kisika 16,00000. Time je relativna atomska masa ( $A_r$ ) elementa definirana kao omjer mase atoma ( $m_a$ ) elementa i 1/16 mase atoma kisika ( $m_a(O)$ ):

$$A_r = \frac{m_a}{m_a(O)/16}$$

To se kasnije pokazalo korisnim, jer je 1938. ustanovljeno da je odnos atomske mase vodika i kisika 1,0080:16. Da se usvojio vodik kao standard, trebalo bi provesti korekciju svih relativnih atomskih maza za 0,02%.

Otkriće izotopa donijelo je nove teškoće u vezi sa standardom atomskih maza, tako da su uvedene dvije skale relativnih atomskih maza: fizička i kemijska skala. Kisik se, naimc, sastoji od tri izotopa ovih brojevnih udjela (x) atoma:

$$x(^{16}_8O) = 99,76\%, \quad x(^{18}_8O) = 0,2\%, \quad x(^{17}_8O) = 0,04\%.$$

Fizička skala relativnih atomskih masa uzimala je kao standard kisikov izotop  $^{16}\text{O}$ , označujući njegovu relativnu atomsku masu sa 16,000 00, pa je relativna atomska masa elementa definirana omjerom prosječne mase atoma ( $\bar{m}_a$ ) prirodne izotopske smjese elementa i 1/16 mase atoma kisik-16 ( $m_a(^{16}\text{O})$ ):

$$A_r = \frac{\bar{m}_a}{m_a(^{16}\text{O})/16}.$$

Kemijska skala relativnih atomskih masa uzimala je kao standard prirodnu izotopsku smjesu kisika označujući njezinu relativnu atomsku masu sa 16,000 00, pa je analogno:

$$A_r = \frac{\bar{m}_a}{\bar{m}_a(\text{O})/16}.$$

Prema tome, jedinica atomske mase na kemijskoj skali bila je nešto veća od jedinice na fizičkoj skali. Zbog toga su relativne atomske mase na kemijskoj skali bile manje od relativnih atomskih maza na fizičkoj skali.

Novija istraživanja pokazala su, međutim, da maseni udio triju izotopa kisika u prirodnjoj izotopskoj smjesi nije uvijek svuda isti, već se mijenja. Na taj način izotopska smjesa kisika nije više bila pogodna kao standard za određivanje relativnih atomskih maza na kemijskoj skali. Zbog toga su kemičari 1959. godine predložili da se izabere pogodniji standard. Godinu dana kasnije fizičari su predložili kao nov standard izotop ugljika masenog broja 12, što su kemičari usvojili 1961. Tako je nastala unificirana skala relativnih atomskih maza (atomske težine). Time je nestalo dvostrukje skale relativne atomske mase, ali je ostala razlika u tome što kemičari i dalje už taj naziv ponekad tradicije radi rabe atomske težine. Ugljikov izotop  $^{12}\text{C}$  uzet je kao standard zato što se time nove relativne atomske mase vrlo malo razlikuju od starih, a zbroj protona i neutrona u atomskoj jezgri vrlo je blizu toga da bude jednak relativnoj atomskoj masi. Osim toga, nuklid  $^{12}\text{C}$  jednako je prikladan za određivanje relativnih atomskih maza spektrografom maza kao i nuklid  $^{16}\text{O}$ .

Prema tome, relativna atomska masa (atomska težina) elementa jest omjer prosječne mase atoma elementa i 1/12 mase atoma nuklida  $^{12}\text{C}$  (u nihovom nuklearnom i elektronском osnovnom stanju):

$$A_r = \frac{\bar{m}_a}{m_a(^{12}\text{C})/12}. \quad (4-1)$$

Kad su početkom 19. stoljeća bili određene prve približne vrijednosti atomske težine, koje su većinom bile blizu cijelobrojne, postavio je 1816. godine engleski liječnik i kemičar WILLIAM PROUT hipotezu da su atomi sastavljeni od vodika i da su relativne atomske mase višekratnici relativne atomske mase vodika. Na temelju te pretpostavke on je čak zabacio kao netočne sve relativne atomske mase koje nisu bile cijelobrojne. Kada je, međutim, J. S. Stas vrlo točnim mjerjenjima dokazao da su relativne atomske mase točne, iako nisu cijelobrojne, odbačena je Proutova hipoteza. Danas, međutim, možemo kazati da je Proutova misao ipak imala u sebi osnovne istine, kada znamo da je jezgra svakog atoma elementa izgrađena od protona, tj. jezgre vodičkova atoma. Proutova

hipoteza nije se održala zbog toga što su elementi smjese izotopa, te su relativne atomske mase izraz relativnog odnosa tih izotopa u smjesi, pa mogu i znatno odstupati od cijelih brojeva.

## 4.2. RELATIVNA MOLEKULSKA MASA

Kazali smo (v. str. 39) da je relativna molekulska masa neke jedinke (tvari) jednaka zbroju relativnih atomskih maza atoma prisutnih u molekuli (jednadžba (2-3)). Kako se relativne atomske mase odnose na ugljikov izotop masenog broja 12 kao standard, to se i relativne molekulske mase odnose na isti standard. Prema tome, relativna molekulska masa ( $M_r$ ) neke jedinke (tvari) jest omjer prosječne mase molekule, odnosno formulske jedinke ( $\bar{m}_r$ ) i 1/12 mase atoma nuklida  $^{12}\text{C}$ :

$$M_r = \frac{\bar{m}_r}{m_a(^{12}\text{C})/12}. \quad (4-2)$$

Kako se neka tvar općenito sastoji od formulskih jedinki (atoma, molekula, iona itd.), koristio se prije općenitiji pojam od relativne atomske mase i relativne molekulske mase, tzv. relativna formulska masa kao zbroj relativnih atomskih maza atoma koji čine formulsku jedinku (jednadžba (2-3)).

Tako je relativna molekulska masa kemijskog spoja kalcij-karbonata, čija je formula  $\text{CaCO}_3$  (jednadžba (2-3)):

$$\begin{aligned} M_r(\text{CaCO}_3) &= A_r(\text{Ca}) + A_r(\text{C}) + 3 \cdot A_r(\text{O}) \\ M_r(\text{CaCO}_3) &= 40,08 + 12,01 + (3 \cdot 16,00) = 100,09. \end{aligned}$$

## 4.3. MOL I MASA ATOMA I MOLEKULA

Kako se relativne atomske mase odnose kao mase atoma, to se u masama elementarnih tvari izraženim jedinicom mase, koje su brojčano jednake relativnoj atomskoj masi, nalazi isti broj atoma. Prema tome, masa bilo koje elementarne tvari izražena jedinicom gram, koja je brojčano jednaka relativnoj atomskoj masi, sadrži isti broj atoma kao 12,000 000 g ugljikova izotopa masenog broja 12 ( $^{12}\text{C}$ ). Taj broj atoma, koji se nalazi u 12 g ili 0,012 kg ugljikova izotopa masenog broja 12, naziva se Avogadrovim brojem. Znači da se npr. u 15,9994 g kisika, tj. prirodne izotopske smjese kisika, nalazi Avogadro broj atoma triju stabilnih kisikovih izotopa.

Kako kisikova molekula,  $\text{O}_2$ , sadrži 2 atoma kisika, očito je da  $2 \cdot 15,9994$  g kisika sadrži isti broj molekula kisika koliko 15,9994 g kisika sadrži kisikovih atoma, tj. sadrži Avogadro broj molekula kisika.

Odatle vidimo da je količina tvari koja sadrži Avogadro broj atoma, molekula i drugih jedinki (iona, elektrona, nukleona, kvanta itd.), kao i njihovih definiranih skupina (npr.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $2\text{Cl}_2$  itd.) jedinica za fizičku veličinu količinu ili množinu tvari, odnosno množinu jedinki. Zato je 1971. godine prihvaćena kao SI-jedinica za množinu (količinu) tvari mol i definiran ovako:

Mol je množina (količina) tvari onog sistema koji sadrži toliko jedinki koliko ima atoma u 0,012 kg ugljika 12.

Prema tome, mol sadrži Avogadrov broj jedinki.

Iz definicije mola slijedi izravno i druga definicija relativne atomske mase (atomske težine):

Relativna atomska masa (atomska težina) jest omjer mase jednog mola atoma elementa i  $1/12$  mase jednog mola nuklida  $^{12}\text{C}$ .

U masi  $m$  određene tvari je množina (količina)  $n$  definiranih jedinki te tvari. Odnos između mase tvari  $m$  i množine njenih jedinki  $n$  je *molarna masa*  $M$  te tvari za te jedinke:

$$M = \frac{m}{n}, \quad (4-3)$$

odnosno iz jednadžbe među jedinicama (dimenzionalna ili veličinska jednadžba):

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

tj. SI-jedinica molarne mase je  $\text{kg mol}^{-1}$  a decimalna SI-jedinica je  $\text{g mol}^{-1}$ . Tako je molarna masa kisikovih atoma (atomni kisik, jedinka O)  $15,999 \text{ g mol}^{-1}$  ili  $15,999 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$  ili  $15,999 \text{ kg kmol}^{-1}$ . Isto je tako molarna masa kisikovih molekula (molekulni kisik, jedinka O<sub>2</sub>)  $2 \cdot 15,999 \text{ g mol}^{-1} = 31,998 \text{ g mol}^{-1}$  itd. Vidimo da pri izračunavanju molarne mase tvari moramo strogo voditi brigu o vrsti jedinki. Na taj način više nije dopušteno upotrebljavati pojmove gramatom, grammol, gramion, gрамеквивалент и slične koji su vezani za mol bilo kakvih jedinki.

Masa ( $m$ ) tvari je naravno proporcionalna množini (količini) tvari ( $n$ ), što proizlazi iz jednadžbe (4-3):

$$m = M \cdot n.$$

Prema tome je molarna masa ( $M$ ) faktor te proporcionalnosti, koji, međutim, ovisi o vrsti tvari, odnosno o vrsti jedinki. Za određenu vrstu tvari, odnosno vrstu jedinki je molarna masa ( $M$ ), izražena jedinicom  $\text{g mol}^{-1}$ , konstantna veličina, a brojčano jednak relativnoj atomskoj masi ( $A_r$ ), odnosno relativnoj molekulskoj masi ( $M_r$ ):

$$M/\text{g mol}^{-1} = A_r, \quad (4-4)$$

odnosno:

$$M/\text{g mol}^{-1} = M_r. \quad (4-5)$$

Iz jednadžbe (4-3) slijedi da' je *množina (količina) tvari*  $n$  jednaka:

$$n = \frac{m}{M},$$

odnosno:

$$[n] = \frac{[m]}{[M]} = \frac{\text{kg}}{\text{kg mol}^{-1}} = \text{mol}.$$

Na primjer,  $69,9 \text{ g željeza}$ , kojemu je molarna masa  $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g mol}^{-1}$ , predstavlja množinu željeza (Fe):

$$n = \frac{69,9 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} = 1,25 \text{ mol}.$$

Određena množina (količina) tvari jest određen broj jedinki. Drugim riječima, broj jedinki ( $N$ ) proporcionalan je množini ( $n$ ):  $N = \text{konstanta} \cdot n$ . Konstanta proporcionalnosti zove se *Avogadrova konstanta* i označuje se sa  $L$  (ili  $N_A$ ) pa je:

$$N = L \cdot n. \quad (4-6)$$

Odatle je:

$$L = \frac{N}{n},$$

odnosno:

$$[L] = \frac{[N]}{[n]} = \frac{1}{\text{mol}},$$

tj. jedinica je Avogadrove konstante  $\text{mol}^{-1}$ . Znamo li, dakle, vrijednost Avogadrove konstante možemo iz izraza (4-6) izračunati broj jedinki odredene množine (količine) tvari, odnosno u molu tvari, a to je *Avogadrovo broj*.

Iz izraza (4-3) i (4-6) slijedi:

$$N = n \cdot L = \frac{m \cdot L}{M}, \quad (4-7)$$

tj. Avogadrovu konstantu ( $L$ ) možemo izračunati, ako mjeranjem odredimo broj jedinki ( $N$ ) određene mase ( $m$ ) tvari čija je molarna masa ( $M$ ) poznata. Tu nam mogućnost pruža difrakcija rendgenskih zraka na kristalima. Braggovom metodom odredi se volumen jedinične celije ( $V$ ). Produkt iz volumena jedinične celije i gustoće kristala ( $\rho$ ) ukupna je masa ( $m$ ) jedinki koje pripadaju jediničnoj celiji ( $m = V \cdot \rho$ ). Kako znamo broj jedinki ( $N$ ) koji pripada jediničnoj celiji i molarnu masu tvari kristala ( $M$ ), možemo pomoći jednadžbe (4-7) izračunati Avogadrovu konstantu ( $L$ ). Takvim mjeranjima je nađeno da je *Avogadrova konstanta* ( $L$ ):

$$L = (6,022 045 \pm 0,000 031) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Iz izraza (4-6) proizlazi sada da je broj jedinki u jednom molu tvari, tj. *Avogadrovo broj*, jednak:

$$\text{Avogadro broj} = 1 \text{ mol} \cdot 6,022 045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6,022 045 \cdot 10^{23}.$$

Vidimo, dakle, da je Avogadrovo broj — za razliku od Avogadrove konstante — bezdimenzijska veličina. Međutim, kako je Avogadrovo broj brojčana vrijednost Avogadrove konstante ( $|L| = 6,022 045 \cdot 10^{23}$ ), to se vrlo često s njome poistovjećuje i obratno.

Avogadrova konstanta, odnosno Avogadrovo broj bio je određen na različite načine, a dobiveni rezultati slažu se u redu veličine, što je najbolji dokaz njegove cezaktnosti. Tako su ga među prvima odredili austrijski fizičar J. LOSCHMIDT i engleski fizičar LORD RAYLEIGH [Rejli]. Loschmidt je već 1865. izračunao

iz kinetičke teorije plinova broj molekula u  $1 \text{ cm}^3$  i dobio vrijednost  $27,2 \cdot 10^{18}$ . Kako 1 mol plina zaprema volumen (v. str. 85), od  $22,4 \text{ dm}^3 = 2,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$ , to 1 mol plina sadrži molekula:  $27,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot 2,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 = 6,09 \cdot 10^{23}$ . Zbog toga se Avogadrovo broj naziva (iako neispravno) i *Loschmidtovim brojem*. Lord Rayleigh ga je odredio na temelju modre boje neba, tj. iz raspršenja Sunčeva zračenja. Točnije ga je (oko  $\pm 1\%$ ) izračunao R. A. MILLIKAN 1909. iz naboja elektrona, a francuski fizičar J. PERRIN iste godine iz sedimentacije koloidnih čestica u gravitacijskom polju. Nakon toga određen je mnogo točnije ( $\pm 0,1\%$ ) i drugim metodama, od kojih najtočnije pomoću difracije rendgenskih zraka na kristalima (kako je već pokazano).

Millikan je ovako izračunao Avogadrovo broj, odnosno Avogadrovu konstantu: Da se dobije elektrolizom množina vodikovih atoma  $n = 1 \text{ mol}$ , potrebna je količina električnog naboja od 96 485 C. Električni naboј jednog elektrona, tj. naboј koji je potreban pri elektrolizi za 1 atom vodika iznosi  $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Ako, dakle, za  $N$  atoma vodika treba 96 485 C, onda za 1 atom vodika treba 96 485 C/ $N$ , tj.:

$$\frac{96\,485 \text{ C}}{N} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$

Odatle je  $N$ , tj. broj jedinki množine jednog mola ili Avogadrovo broj:

$$N = \frac{96\,485 \text{ C}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 6,022 \cdot 10^{23}.$$

Kako je  $N = L \cdot n$ , to je Avogadrova konstanta jednaka:

$$L = \frac{N}{n} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{1 \text{ mol}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Ako određeni broj jedinki  $N$  ima masu  $m$ , onda je masa jedne jedinke  $m_f$  jednaka:  $m_f = m/N$ . Uzmemo li sada u obzir jednadžbe (4-6) i (4-3) slijedi da je masa jedinke  $m_f$  dana jednadžbom:

$$m_f = \frac{m}{n \cdot L} = \frac{M}{L}, \quad (4-8)$$

odnosno:

$$[m_f] = \frac{[M]}{[L]} = \frac{\text{kg mol}^{-1}}{\text{mol}^{-1}} = \text{kg}.$$

Tako je, na primjer, srednja masa atoma kisika:

$$\frac{15,999 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2,657 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

Analogno je, na primjer, masa molekule vodika ( $\text{H}_2$ ):

$$\frac{2,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,348 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

#### 4.4. Odnosi masa pri kemijskim reakcijama

Kako je relativna atomska masa elementa omjer prosječne mase atoma elementa i  $1/12$  mase nuklida  $^{12}\text{C}$  (v. jednadžbu (4-1)), to je  $1/12$  mase nuklida  $^{12}\text{C}$  pogodna jedinica za mjerjenje mase atoma i molekuła, tzv. *unificirana atomska jedinica mase*,  $u$ , a ona pripada dopuštenim SI-jedinicama. Kao opća fizička konstanta naziva se *unificirana atomska masena konstanta* i označuje se sa  $m_u$ . Dakle:

$$u = m_u = m_{\text{a}}(^{12}\text{C})/12.$$

Prema tome, iz jednadžbe (4-1) odnosno (4-2) proizlazi, da je prosječna masa atoma ( $\bar{m}_a$ ) jednaka:

$$\bar{m}_a = A_r \cdot m_u, \quad (4-9)$$

odnosno prosječna masa molekule ( $\bar{m}_t$ ) je:

$$\bar{m}_t = M_r \cdot m_u. \quad (4-10)$$

Vrijednost od  $m_u$  slijedi iz jednadžbe (4-8):

$$m_u = \frac{m_{\text{a}}(^{12}\text{C})}{12} = \frac{M(^{12}\text{C})/L}{12} = \frac{6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{12} \\ = 1,660\,565 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

odnosno preporučena je vrijednost:

$$m_u = (1,660\,565 \pm 0,000\,008\,6) \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Tako je, na primjer, prosječna masa atoma željeza s obzirom na jednadžbu (4-9):

$$\bar{m}_{\text{a}}(\text{Fe}) = A_r(\text{Fe}) \cdot m_u = 55,847 \cdot m_u = \\ = 55,847 \cdot 1,660 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 9,274 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

Atomska jedinica mase prije se zvala *dalton* ( $d$ ).

#### 4.4. ODNOSI MASA PRI KEMIJSKIM REAKCIJAMA

Kemijski simboli, formule i jednadžbe nisu samo kratke oznake elemenata i kemijskih spojeva i njihovih međusobnih reakcija, već oni imaju i kvantitativno značenje.

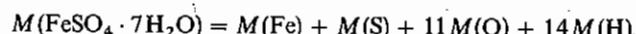
Tako simbol Fe ne označuje samo element željezo kao takav ili u kemijskim spojevima, već on predstavlja jedan atom željeza. Simbol bilo kojeg elementa označuje, dakle, ne samo taj element već i njegov jedan atom.

Kako  $n$  označuje množinu definiranih jedinki određene tvari, to npr.  $n(\text{Fe})$  označuje množinu atoma željeza. Budući da je s obzirom na jednadžbu (4-3)  $n(\text{Fe}) = m(\text{Fe})/M(\text{Fe})$ , to je masa uzorka željeza  $m(\text{Fe})$  čija je množina  $n(\text{Fe}) = 1 \text{ mol}$  jednaka;

$$m(\text{Fe}) = 1 \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ g mol}^{-1} = 55,85 \text{ g} = 5,585 \cdot 10^{-2} \text{ kg}.$$

Analogno, formulom  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  prikazan je kemijski spoj željezo(II)-sulfat neptahidrat. Njegova jedinka sadrži atome 4 elemenata predočene njihovim

simbolima, i to u odnosu  $N(\text{Fe}) : N(\text{S}) : N(\text{O}) : N(\text{H}) = 1 : 1 : 11 : 14$ . Prema tome je molarna masa željezo(II)-sulfata heptahidrata:



tj.:

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}) &= 55,85 \text{ g mol}^{-1} \\ M(\text{S}) &= 32,06 \text{ g mol}^{-1} \\ 11M(\text{O}) &= 176,00 \text{ g mol}^{-1} \\ 14M(\text{H}) &= 14,11 \text{ g mol}^{-1} \\ M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) &= 278,02 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Često se uz formulu ili simbol označuje i agregatno stanje tvari, npr.:

- Fe(c) odnosi se na kristalno željezo,
- Fe(s) odnosi se na čvrsto (= solidus) željezo,
- Fe(l) odnosi se na tekuće (= liquidus) ili rastaljeno željezo,
- Fe(g) odnosi se na plinovito željezo.

Isto tako, kemijskom jednadžbom nije prikazana samo priroda atoma i molekula tvari koji međusobno reagiraju, već i kvantitativan odnos među njima. Tako jednadžba



pokazuje do 2 molekule ugljik(II)-oksida i 1 molekula kisika gorenjem daju 2 molekule ugljik(IV)-oksida, odnosno da određena množina ( $n$ )  $\text{O}_2$  reagira s dva puta većom množinom CO i kod toga nastaje dva puta veća množina  $\text{CO}_2$ . Dakle, na primjer, 2 mola CO i 1 mol  $\text{O}_2$  daju 2 mola  $\text{CO}_2$ , te je s obzirom na jednadžbu (4-3):

$$m(\text{CO}) = 2 \text{ mol} \cdot (12,01 \text{ g mol}^{-1} + 16,00 \text{ g mol}^{-1}) = 56,02 \text{ g},$$

$$m(\text{O}_2) = 1 \text{ mol} \cdot 32,00 \text{ g mol}^{-1} = 32,00 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 2 \text{ mol} \cdot (12,01 \text{ g mol}^{-1} + 2 \cdot 16,00 \text{ g mol}^{-1}) = 88,02 \text{ g}.$$

Dakle, 56,02 g ugljik(II)-oksida i 32 g kisika daju gorenjem 88,02 g ugljik(IV)-oksida.

Ili, jednadžba



prikazuje da iz jedne jedinke  $\text{CaCO}_3$  nastaje jedna jedinka  $\text{CaO}$  i jedna jedinka  $\text{CO}_2$ , odnosno da određena množina ( $n$ ) jedinki  $\text{CaCO}_3$  daje istu množinu jedinki  $\text{CaO}$  i jedinki  $\text{CO}_2$ . Ako je, npr.  $n(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ mol}$ , onda je  $n(\text{CaO}) = 1 \text{ mol}$  i  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ , pa je s obzirom na jednadžbu (4-3):

$$\begin{aligned} m(\text{CaCO}_3) &= 1 \text{ mol} \cdot (40,08 \text{ g mol}^{-1} + 12,01 \text{ g mol}^{-1} + 3 \cdot 16,00 \text{ g mol}^{-1}) = \\ &= 100,09 \text{ g}, \end{aligned}$$

$$m(\text{CaO}) = 1 \text{ mol} \cdot (40,08 \text{ g mol}^{-1} + 16,00 \text{ g mol}^{-1}) = 56,08 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} \cdot (12,01 \text{ g mol}^{-1} + 2 \cdot 16,00 \text{ g mol}^{-1}) = 44,01 \text{ g}.$$

Dakle, iz 100,09 g kalcij-karbonata žarenjem nastaje 56,08 g kalcij-oksida i 44,01 g ugljik(IV)-oksida.

#### 4.4. Odnosi masa pri kemijskim reakcijama

Kako (v. str. 95) 1 mol plina pri  $0^\circ\text{C}$  i  $101\,325 \text{ Pa}$  zauzima volumen od  $22,4 \text{ dm}^3$ , to nam navedena jednadžba, koja prikazuje spaljivanje ugljik(II)-oksida, pokazuje da  $2 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 44,8 \text{ dm}^3$  ugljik(II)-oksida i  $22,4 \text{ dm}^3$  kisika daje  $44,8 \text{ dm}^3$  ugljik(IV)-oksida. Isto tako, žarenjem  $100,09 \text{ g}$  kalcij-karbonata nastaje  $22,4 \text{ dm}^3$  ugljik(IV)-oksida.

Računi koji su u vezi s količinama i masama tvari što sudjeluju u kemijskim reakcijama nazivaju se *stehiometrijskim računima* (grč. stoikheion = počelo, elementarni sastojak; metréo = mjerim). Evo nekoliko primjera:

1. Koliki je maseni udio ( $w$ , v. str. 387) bakra u kristaliziranom bakar(II)-sulfatu formule  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ? — Vidimo da se u jednoj jedinki  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nalazi jedna jedinka Cu, pa je  $n(\text{Cu}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ . Onda je prema jednadžbi (4-3):

$$\frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

odnosno maseni udio bakra  $w(\text{Cu})$  u  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  jest (v. jedn. (7-5)):

$$\begin{aligned} w(\text{Cu}) &= \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{M(\text{Cu})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{A_r(\text{Cu})}{M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}, \\ &w(\text{Cu}) = \frac{63,54}{249,69} = 0,2544 = 25,44\%. \end{aligned}$$

Prema tome je maseni udio bakra u kristaliziranom bakar(II)-sulfatu  $25,44\%$ .

2. Koliko željeza dobijemo iz  $5 \text{ kg}$  hematita u kome je maseni udio ( $w$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $80\%$ ? — Kako je:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m(\text{hematita})} = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{5 \text{ kg}} = 0,80,$$

to je:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,80 \cdot 5 \text{ kg} = 4 \text{ kg}.$$

Kako je nadalje (jer 1 jedinka  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sadrži 2 jedinke Fe):

$$n(\text{Fe}) = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3),$$

to iz jednadžbe (4-3) slijedi:

$$\frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = 2 \cdot \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

ili:

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \frac{2A_r(\text{Fe})}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)},$$

odnosno:

$$m(\text{Fe}) = 4 \text{ kg} \cdot \frac{2 \cdot 55,85}{159,70} = 2,8 \text{ kg}.$$

3. Maseni udio ( $w$ ) željeza u oksidu željeza je 69,90%. Koja je najjednostavnija formula tog oksida željeza? — Kako je maseni udio željeza u analiziranom oksidu 69,90%, to je maseni udio kisika u tom oksidu 30,10%. Općenito formula oksida je  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , tj.

$$n(\text{Fe}) : n(\text{O}) = x : y,$$

pa je s obzirom na jednadžbu (4-3):

$$\frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = x : y,$$

ili s obzirom na jednadžbu (7-5):

$$\frac{w(\text{Fe}) \cdot m(\text{Fe}_x\text{O}_y)}{A_r(\text{Fe}) \cdot \text{g mol}^{-1}} : \frac{w(\text{O}) \cdot m(\text{Fe}_x\text{O}_y)}{A_r(\text{O}) \cdot \text{g mol}^{-1}} = x : y$$

pa je:

$$\frac{w(\text{Fe})}{A_r(\text{Fe})} : \frac{w(\text{O})}{A_r(\text{O})} = x : y$$

Odatle je:

$$\frac{69,90}{55,85} : \frac{33,10}{16,00} = x : y$$

ili:

$$x : y = 1,25 : 1,88 = 1 : 1,5 = 2 : 3,$$

pa je formula željezo-oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## 4.5. PLINSKI ZAKONI I JEDNADŽBA STANJA IDEALNIH PLINOVA

Uz Gay-Lussacov zakon spojnih volumena (v. str. 37) postoje još dva zakona prema kojima se vladaju plinovi: Boyle-Mariotteov zakon i Charles-Gay-Lussacov zakon. Oba navedena zakona odnose se na *idealni plin* (v. str. 49), tj. onaj kojemu jedinice (atomi ili molekule) imaju ukupno zanemarljivo malen vlastiti volumen, a van der Waalsove sile između njih ne postoje. Prema tome, idealni plin se ne može pretvoriti u tekuće i čvrsto stanje. Plin koji nema takve osobine je *realni plin*. On se može pretvoriti u tekuće i čvrsto stanje uz uvjete kod kojih su van der Waalsove sile znatno veće nego u plinskom stanju, tj. gdje je znatno smanjena međusobna udaljenost molekula: visok tlak i niska temperatura (mala kinetička energija molekula, v. str. 53).

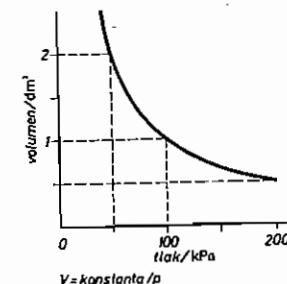
**4.5.1. Boyle-Mariotteov zakon.** Otkrili su ga neovisno R. BOYLE (1662) i francuski prirodoslovac E. MARIOTTE i glasi:

Volumen plina pri stalnoj temperaturi obratno se mijenja s tlakom:

$$V = \frac{\text{konstanta}}{p} \quad \text{ili} \quad pV = \text{konstanta}. \quad (4-11)$$

## 4.5. Plinski zakoni

Vrijednost konstante u izrazima (4-11) ovisi o temperaturi i množini plina, i ta je vrijednost stalna uz konstantnu temperaturu i konstantnu množinu plina. Konstantnost temperature i množine plina može se u izrazima (4-11) označiti ovako:  $(V)_{T,n}$  i  $(pV)_{T,n}$ . Na sl. 4.1. grafički je prikazan Boyle-Mariotteov zakon, odnosno izraz (4-11).



Sl. 4.1. Boyle-Mariotteov zakon

**4.5.2. Charles-Gay-Lussacov zakon.** Godine 1787. objavio je francuski fizičar JACQUES ALEXANDRE CHARLES [Šarl] da se pri istom porastu temperature volumen raznih plinova poveća za isti iznos. Godine 1802. J. L. GAY-LUSSAC odredio je porast volumena pri porastu temperature za  $1^\circ\text{C}$ . Zakon glasi:

Pri stalnom tlaku i stalnoj množini plina volumen plina raste (ili pada) za  $1/273,15$  volumena pri  $0^\circ\text{C}$ , kada temperatura poraste (ili padne) za  $1^\circ\text{C}$ :

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273,15^\circ\text{C}} t, \quad (4-12)$$

gdje je  $V$  volumen plina pri Celsiusovoj temperaturi  $t$ , a  $V_0$  pri  $0^\circ\text{C}$ . Iz izraza (4-12) proizlazi:

$$V = \frac{V_0}{273,15^\circ\text{C}} (273,15^\circ\text{C} + t). \quad (4-13)$$

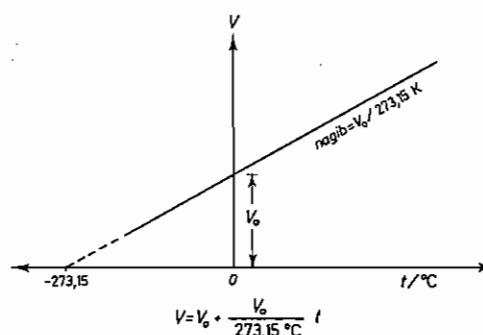
Kako je  $273,15^\circ\text{C} + t = T$  i kako je  $V_0/273,15^\circ\text{C}$  konstantna vrijednost, to je:

$$V = \text{konstanta} \cdot T \quad (4-14)$$

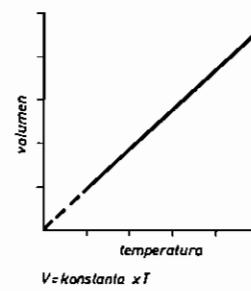
tj. pri stalnom tlaku i stalnoj množini plina volumen plina razmjeran je termodinamičkoj temperaturi. Vrijednost konstante u izrazu (4-14) ovisi o množini plina i tlaku, kao i o upotrijebljenim jedinicama.

Grafički su izrazi (4-12) i (4-14) prikazani na sl. 4.2 i 4.3.

Iz izraza (4-14) izlazi, da volumen idealnog plina teži nuli kada temperatura teži nula kelvina. To bi, međutim, značilo da bi gustoća plina morala imati beskonačnu vrijednost kod  $0\text{K}$ , što je nemoguće. Zato je eksperimentalno nemoguće postići temperaturu  $0\text{K}$  i najniža postignuta temperatura iznosi oko  $10^{-3}\text{ K}$ . Stvarno, svi plinovi (realni) prelaze približavanjem temperature vrijednosti  $0\text{ K}$  u tekuće i čvrsto stanje i imaju određen volumen pri određenoj temperaturi.



Sl. 4.2. Charles-Gay-Lussacov zakon



Sl. 4.3. Charles-Gay-Lussacov zakon

**4.5.3. Jednadžba stanja idealnog plina.** Vidjeli smo (v. str. 38), da je prema Avogadrovu zakonu volumen plina pri konstantnoj temperaturi i tlaku određen množinom plina ( $n$ ), pa imamo:

$$V = \text{konstanta} \cdot n. \quad (4-15)$$

Uvezši, dakle, u obzir Boyle-Mariotteov zakon (4-11), Charles-Gay-Lussacov zakon (4-14) i Avogadrov zakon (4-15), vidimo da je volumen (idealnog) plina određen tlakom, temperaturom i množinom. Zato, ako je volumen idealnog plina razmjeran trima zasebnim parametrima ( $1/p$ ,  $T$  i  $n$ ), onda je također proporcionalan produktu tih triju parametara:

$$V = \text{konstanta} \cdot \frac{n \cdot T}{p}, \quad (4-16)$$

ili

$$p \cdot V = \text{konstanta} \cdot n \cdot T. \quad (4-17)$$

Označimo li konstantu jednadžbe (4-17) s  $R$ , dobijemo jednadžbu stanja idealnog plina:

$$pV = RnT, \quad (4-18)$$

tj. stanje (idealnog) plina određeno je tlakom, volumenom, množinom i temperaturom. Njihova međusobna zavisnost odredena je jednadžbom (4-18) i zato je jednadžba stanja idealnog plina jedna od osnovnih jednadžbi kcinije.

Konstanta  $R$  naziva se *općom plinskom konstantom*. Njezina brojčana vrijednost ovisi, naravno, o jedinicama za tlak i volumen. Iz jednadžbe (4-18) izlazi da je plinska konstanta:

$$R = \frac{pV}{nT}. \quad (4-19)$$

Plinska konstanta  $R$  može se eksperimentalno odrediti tako da se odredi volumen množine plina 1 mol ( $n = 1$  mol) u uvjetima približno idealnog plina (nizak

tlak i relativno visoka temperatura) i pri normalnim ili standardnim okolnostima, tj. 273,15 K i 101 325 Pa ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ ), što se kratko može označiti sa NTP ili STP. Vrlo točnim mjerjenjem gustoće ( $\varrho = m/V$ ) kisika pri niskim tlakovima ( $\varrho = 1,427\ 636 \text{ g/dm}^3$ ) određen je volumen množine kisika ( $\text{O}_2$ ) 1 mol (31,998 8 g/mol) uz STP i taj *molarni volumen* ( $V_m$ ) *idealnog plina* uz standardne uvjete iznosi:

$$V_m^\Theta = \frac{31,998\ 8 \text{ g mol}^{-1}}{1,427\ 636 \text{ g dm}^{-3}} = 22,413\ 83 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 22,413\ 83 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Uvrstimo li tu vrijednost u jednadžbu (4-19), dobijemo, uz standardne uvjete, vrijednost za *molarnu plinsku konstantu*:

$$R = \frac{p^\Theta V_m^\Theta}{T^\Theta} = \frac{101\ 325 \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-2} \cdot 22,413\ 83 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}}$$

$$R = 8,314\ 41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314\ 41 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

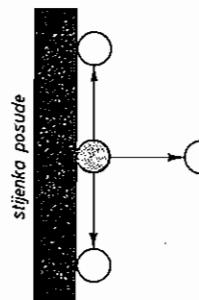
Jednadžba stanja idealnog plina može se približno primijeniti i na *realne plinove*, ako se ne nalaze u uvjetima koji se previše razlikuju od stanja idealnog plina. Dakako, da je u tom slučaju dovoljno točno uzeti  $V_m^\Theta = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Uz previsok tlak i nisku temperaturu mora se primijeniti jednadžba stanja realnih plinova, tzv. van der Waalsova jednadžba, koja uzima u obzir privlačne sile među molekulama i volumen molekula.

**4.5.4. Van der Waalsova jednadžba stanja.** Kako svaka molekula realnog plina ima svoj *određeni volumen*, to je mjereni volumen veći nego volumen kojim raspolažu molekule. Ukupni je vlastiti volumen molekula ( $V_M$ ) upravno razmjeran broju prisutnih molekula, odnosno množini ( $n$ ):

$$V_M = b \cdot n,$$

gdje je  $b$  konstanta. Prema tomu, volumen kojim stvarno raspolažu molekule plina za kretanje manji je za  $V_M$  i iznosi:

$$V = b \cdot n.$$



Sl. 4.4. Privlačne sile među molekulama uz stijenkou posude

Zbog privlačnih sile među molekulama djeluju na određenu molekulu koja udara u stijenku posude (posljedica je tlak plina) susjedne molekule i time smanjuju njezinu udarnu snagu, što ima za posljedicu smanjeni mjereni tlak (sl. 4.4). Osim toga, zbog međusobnog privlačenja molekul stvaraju veće nakupine molekula (aggregate) pa se smanjuje broj čestica, a time i tlak plina. Privlačna sila razmjerna je broju molekula, i onih koje udaraju u stijenku posude i onih koje neposredno djeluju na te molekule. Obaj broja molekula razmjerna su gustoći plina ( $\varrho$ ) pa je sila koja djeluje nasuprot udarca u stijenku posude razmjerna  $\varrho^2$ :

$$F = a \varrho^2,$$

Znakom  $\Theta$  označeno je u cijelom udžbeniku standardno stanje.

gdje je  $a$  konstanta. Kako je gustoća plina proporcionalna broju molekula, odnosno množini u jedinici volumena, tj.  $n/V$ , to je sila koja djeluje nasuprot udarca molekule o stijenku posude razmjerna  $(n/V)^2$ :

$$F = a \left( \frac{n}{V} \right)^2.$$

Prema tome, tlak realnog plina treba povećati za iznos  $a(n/V)^2$ .

Uzveši u obzir navedene utjecaje, jednadžba stanja realnog plina — *van der Waalsova jednadžba stanja* glasi:

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = RnT. \quad (4-20)$$

Van der Waalsove konstante  $a$  i  $b$  mogu se naći u literaturi i karakteristične su veličine za svaki plin. Kada su  $a$  i  $b$  jednake nuli, jednadžba (4-20) prelazi u jednadžbu idealnog plina (4-19), tj. što su veće konstante  $a$  i  $b$ , to se plin manje vlada kao idealan plin (v. tablicu 4-1).

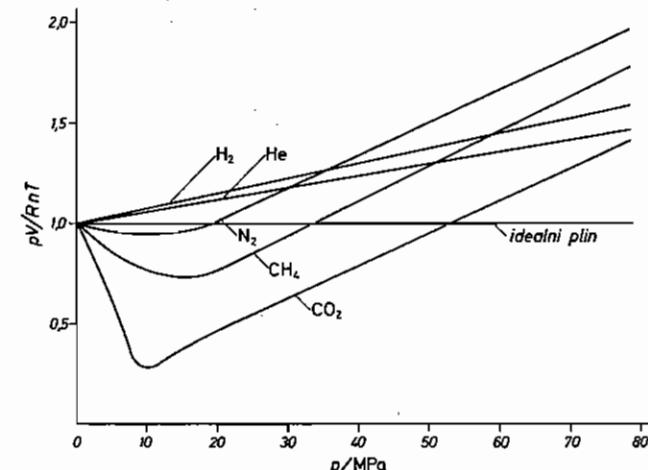
TABLICA 4-1

Van der Waalsove konstante  $a$  i  $b$ 

Plin	$a/(Pa \cdot dm^6 \cdot mol^{-2})$	$b/(dm^3 \cdot mol^{-1})$
He	$3,44 \cdot 10^3$	0,0237
H <sub>2</sub>	$2,48 \cdot 10^4$	0,0266
N <sub>2</sub>	$1,41 \cdot 10^5$	0,0391
CH <sub>4</sub>	$2,28 \cdot 10^5$	0,0428
CO <sub>2</sub>	$3,65 \cdot 10^5$	0,0428
NH <sub>3</sub>	$4,22 \cdot 10^5$	0,0371
SO <sub>2</sub>	$6,79 \cdot 10^5$	0,056

Na sl. 4.5. grafički je prikazano vladanje nekih realnih plinova pri određenoj temperaturi:  $pV/RnT$  kao funkcija tlaka. Za idealan plin vrijedi  $(pV)_{ideal} = RnT$  pa je  $(pV)_{ideal}/RnT = 1$  za bilo koji tlak. Na sl. 4.5. vidimo da za realne plinove to vrijedi samo pri vrlo niskim tlakovima i da su odstupanja od idealnog stanja to veće što je veći tlak. Kako je tlak realnog plina zbog međumolekulskog privlačenja manji od tlaka idealnog plina, to je  $(pV)_{real}/RnT < 1$ . Obratno, kako je volumen realnog plina veći od idealnog, to je  $(pV)_{real}/RnT > 1$ . Iz sl. 4.5. možemo, dakle, zaključiti da su kod helija i vodika međumolekulske privlačne sile male i da prevladava povećanje volumena molekulama, tj.  $(pV)_{real} > (pV)_{ideal}$ . Kod dušika sve do oko 15 MPa prevladava efekt međumolekulskog privlačenja  $(pV)_{real} < (pV)_{ideal}$ . Kod metana i ugljik-dioksida taj je efekt još znatno jači. Međutim, u sva tri slučaja (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>) pri znatno višim tlakovima po-ništavaju se dva navedena suprotna efekta ( $(pV)_{real}/RnT = 1$ ), a kod još viših tlakova prevladava efekt povećanja volumena. Pri niskim tlakovima (za većinu plinova manjih od 0,1 MPa) volumen molekula plina zanemarljiv je prema ukupnom volumenu plina. Osim toga, molekule su toliko međusobno udaljene da su van der Waalsove sile zanemarljivo male, a pogotovo pri visokim

## 4.5. Plinski zakoni

Sl. 4.5. Vladanje realnih plinova:  $pV/RnT$  kao funkcija od  $p$ 

temperaturama kada je kinetička energija molekula znatno veća i njihovo udruživanje u veće nakupine onemogućeno. Zbog toga plinovi pri niskom tlaku i visokoj temperaturi poprimaju svojstva idealnog plina.

**4.5.5. Parejalni tlak komponenata plinske smjese.** J. DALTON otkrio je 1801. da se miješanjem dvaju uzoraka plina pod istim tlakovima ne mijenja volumen nastale smjese. Dakle, svaki od ta dva plina vlada se u smjesi kao da drugi plin nije prisutan. Na temelju toga postavio je Dalton *zakon parejalnih tlakova*: U plinskoj smjesi svaka vrsta molekula plina tlači kao kad bi bila sama a ukupni tlak je zbroj tlakova svakog pojedinog plina u smjesi. Tako se tlak zraka sastoji od stvarnog tlaka zraka povećanog za tlak vodenih para u njemu. Isto vrijedi za svaki plin koji se nalazi iznad neke tekućine. Hoćemo li, dakle, dobiti tlak plina, moramo od ukupnog tlaka plinske smjesi odbiti tlak pare, koji naravno ovisi o temperaturi.

**4.5.6. Preračunavanje volumena plina na standardne okolnosti.** Dogovoren je da se volumeni plinova daju kod 273,15 K (0 °C) i 101 325 Pa (= 101 325 N m<sup>-2</sup> = 1,013 25 bar). Ta temperatura i tlak nazivaju se *normiranim* ili *normalnim* (NTP) ili *standardnim okolnostima* (STP). Izračunavanje, dakle, volumena plina pri STP ili NTP naziva se i preračunavanjem na standardne ili normalne okolnosti.

Ako plin ima na temperaturi  $T$  i pri tlaku  $p$  volumen  $V$ , onda vrijedi:

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

Ta ista količina plina ima uz standardne okolnosti temperaturu  $T = 273,15\text{ K}$ , tlak  $p = 101\text{ 325 Pa}$  i volumen  $V^\ominus$ , te je:

$$101\text{ 325 Pa} \cdot V^\ominus = R \cdot n \cdot 273,15\text{ K}.$$

Odatle je:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \cdot V^\ominus}{273,15 \text{ K}}$$

pa je volumen plina preračunat na standardne okolnosti:

$$V^\ominus = V \frac{p}{101\,325 \text{ Pa}} \cdot \frac{273,15 \text{ K}}{T}$$

Uzmemo li u obzir i tlak vodenih para  $p_w$  pri temperaturi  $T$ , imamo:

$$V^\ominus = V \frac{(p - p_w)}{101\,325 \text{ Pa}} \cdot \frac{273,15 \text{ K}}{T} \quad (4-21)$$

Evo nekoliko primjera primjene jednadžbe stanja idealnog plina:

1. Koliki su parcijalni tlakovi dušika, kisika i argona pri  $25^\circ\text{C}$  i tlaku  $101,3 \text{ kPa}$  u suhom ( $p_w = 0$ ) zraku koji sadrži  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{Ar}$ , čiji su volumni udjeli približno  $\varphi(\text{N}_2) = 78\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 21\%$  i  $\varphi(\text{Ar}) = 1\%$ ?

Za ukupni tlak plinske smjese vrijedi:

$$p = \frac{R n T}{V},$$

gdje je:

$$n = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}}$$

S obzirom na zakon parcijalnih tlakova dalje je:

$$(a) \quad p_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \frac{RT}{V}, \quad p_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \frac{RT}{V}, \quad p_{\text{Ar}} = n_{\text{Ar}} \frac{RT}{V}.$$

Isto tako vrijedi za ukupni volumen plinske smjese:

$$V = \frac{R n T}{p}$$

odnosno za parcijalne volumene od  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{Ar}$ , uvezši u obzir i njihove volumne udjele, vrijedi:

$$(b) \quad V_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \frac{RT}{p} = 0,78 V, \quad V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \frac{RT}{p} = 0,21 V, \quad V_{\text{Ar}} = n_{\text{Ar}} \frac{RT}{p} = 0,01 V.$$

Uvrstimo li za  $n_{\text{N}_2}$ ,  $n_{\text{O}_2}$  i  $n_{\text{Ar}}$  iz (b) u (a), dobijemo:

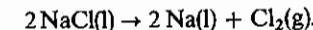
$$p_{\text{N}_2} = 0,78 V \frac{p}{RT} \cdot \frac{RT}{V} = 0,78 \cdot 101,3 \text{ kPa} = 79,0 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{O}_2} = 21,3 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{Ar}} = 1,0 \text{ kPa}$$

#### 4.5. Plinski zakoni

2. Elektrolizom rastaljenog natrij-klorida nastaje rastaljeni natrij i plinoviti klor prema reakcijskoj jednadžbi:



Koliko  $\text{m}^3$  klora, mjereno pri  $25^\circ\text{C}$  i  $101,3 \text{ kPa}$ , nastaje iz  $200 \text{ kg}$  natrij-klorida? Iz reakcijske jednadžbe proizlazi:

$$\frac{n(\text{Cl}_2)}{n(\text{NaCl})} = \frac{1}{2}$$

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} n(\text{NaCl}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}$$

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{n R T}{p} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} \cdot \frac{R T}{p}$$

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{200 \text{ kg} \cdot 10^3 \text{ g kg}^{-1}}{58,5 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{8,31 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{101\,300 \text{ Pa}}$$

$$V(\text{Cl}_2) = 41,8 \text{ m}^3.$$

3. Otapanjem cinka u kloridnoj kiselini nastaje plinoviti vodik. Da bismo izmjerili volumen nastalog vodika, skupili smo ga u odmjernoj posudi iznad vode. Neka je volumen vodika iznad vode  $28,65 \text{ cm}^3$ , izmjeren pri  $22^\circ\text{C}$  i atmosferskom tlaku  $100,6 \text{ kPa}$ . Kolika se množina vodika ( $\text{H}_2$ ) nalazi u posudi iznad vode?

Množinu vodika dobijemo iz jednadžbe stanja plina, jer su ostale veličine (volumen, tlak i temperatura) odredene eksperimentom. Međutim, najprije je potrebno izračunati parcijalni tlak vodika iz ukupnog tlaka plinske smjese. Kako iznosi parcijalni tlak vodene pare pri  $22^\circ\text{C}$   $2,7 \text{ kPa}$ , to je parcijalni tlak vodika

$$p_{\text{H}_2} = p - p_w = (100,6 - 2,7) \text{ kPa} = 97,9 \text{ kPa}.$$

Kako je  $22^\circ\text{C}$  jednako  $295 \text{ K}$ , to iz jednadžbe stanja plina dobijemo množinu vodika:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p V}{R T} = \frac{97,9 \text{ kPa} \cdot 0,028\,65 \text{ dm}^3}{8,31 \text{ kPa dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 295 \text{ K}} = 0,001\,14 \text{ mol.}$$

4. Koliki je tlak plina u posudi volumena  $1 \text{ dm}^3$ , ako se u njoj nalazi 1 mol ugljik-dioksida ( $\text{CO}_2$ ), odnosno idealnog plina pri  $20^\circ\text{C}$ ?

Ugljik-dioksid se ne vlada kao idealan plin (v. sl. 4.5). Primijenimo li van der Waalsovu jednadžbu stanja plina (4-20):

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

i uvrstimo li vrijednosti (v. tablicu 4-1):

$$n = 1 \text{ mol}, \quad V = 1 \text{ dm}^3, \quad T = 293 \text{ K}, \quad R = 8,31 \text{ kPa dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$a = 3,65 \cdot 10^2 \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2} \text{ i } b = 0,043 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}},$$

dobijemo:

$$\left( p + \frac{3,65 \cdot 10^2 \cdot \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2} \cdot 1^2 \text{ mol}^2}{1^2 \text{ dm}^6} \right) \left( 1 \text{ dm}^3 - 0,043 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ mol} \right) = \\ = 8,31 \frac{\text{kPa dm}^3}{\text{mol K}} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 293 \text{ K}$$

$$p_{\text{real}} = 2,18 \cdot 10^3 \text{ kPa} = 2,18 \text{ MPa}$$

Za slučaj idealnog plina imamo analogno:

$$pV = RnT,$$

tj.

$$p = \frac{8,31 \frac{\text{kPa dm}^3}{\text{mol K}} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ dm}^3} = 2,43 \cdot 10^3 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{ideal}} = 2,43 \text{ MPa}$$

Prema tome je  $p_{\text{real}} < p_{\text{ideal}}$ , odnosno  $p_{\text{real}} / RnT = 2,18 \text{ MPa} / 2,43 \text{ MPa} \approx 0,90$ , što je u skladu s dijagramom na sl. 4.5.

#### 4.6. ODREĐIVANJE RELATIVNIH MOLEKULSKIH MASA

Za određivanje relativnih molekulske masu postoje uglavnom dvije mogućnosti. Jedna je da odredimo relativnu molekulsku masu plinovitih tvari, ili tvari koje se mogu pretvoriti u parno stanje, iz njihove gustoće primjenom jednadžbe stanja plina. Druga je mogućnost da odredimo molekulsku masu tvari koje se otapaju u pogodnom otapalu, pri čemu se snizuje tlak para otapala. Zasad ćemo promotriti samo prvu mogućnost, a drugu ćemo spomenuti kasnije, kada budemo govorili o osobinama otopina.

**4.6.1. Određivanje relativne molekulske mase plina.** Gustoća plina uz određene uvjete temperature i tlaka jest omjer mase i volumena plina uz iste uvjete:

$$\varrho = \frac{m}{V}, \quad (4-22)$$

gdje je  $\varrho$  gustoća,  $m$  masa plina (u gramima, odnosno kg) i  $V$  je volumen plina (u  $\text{dm}^3$ , odnosno  $\text{m}^3$ ). Normalna gustoća plina odnosi se na normalne ili standardne okolnosti (STP) i označuje se  $\varrho_N$ .

#### 4.6. Određivanje relativnih molekulske masu

Množina molekula  $n$  plina određene mase  $m$  plina jednaka je:

$$n = \frac{m}{M};$$

odnosno

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

gdje je  $M$  molarna masa (g/mol). Uvrstimo li to u jednadžbu stanja idealnog plina, imamo:

$$pV = RnT$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{R T}{p} \quad (4-23)$$

odnosno:

$$[M] = \frac{[m]}{[V]} \cdot \frac{[R][T]}{[p]} = \frac{g}{\text{dm}^3} \cdot \frac{(\text{Pa dm}^3/\text{mol K}) \text{ K}}{\text{Pa}} = \frac{g}{\text{mol}}.$$

Kako je  $m/V = \varrho$ , odnosno uz STP je  $\varrho_N$ , to iz jednadžbe (4-23) proizlazi:

$$M = \varrho_N \cdot \frac{8,31441 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa dm}^3}{\text{mol K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}},$$

odnosno:

$$M = \varrho_N \cdot 22,41383 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \quad (4-24)$$

Budući da je brojčana vrijednost molarne mase  $M$  izražene jedinicom  $\text{g mol}^{-1}$  jednaka relativnoj molekulskoj masi  $M_r$ , možemo pomoći jednadžbc (4-23) i (4-24) doći do vrijednosti za relativnu molekulsku masu plina, ako su mjerena obavljena u uvjetima u kojima se plin vlasti kao idealan plin. Zbog toga se relativna molekulска masa određuje iz tzv. granične gustoće, koju dobijemo tako da gustoću plina određujemo pri sve nižim tlakovima i konačno ekstrapoliramo na beskonačno mali tlak. Tako je za klorovodik  $\varrho_N = 1,63915 \text{ g/dm}^3$ , a granična gustoća  $1,62698 \text{ g/dm}^3$ .

Kako je, dakle, granična gustoća klorovodika  $1,62698 \text{ g/dm}^3$ , to je njegova molarna masa:

$$M = 1,62698 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 22,41383 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} = 36,46685 \frac{\text{g}}{\text{mol}},$$

pa relativna molekulска masa klorovodika (HCl) odredena eksperimentalno iznosi  $36,46685$ , a izračunata iz relativnih atomskih masa  $36,461$  ( $= 1,008 + 35,453$ ).

Znamo li, obratno, molarnu masu i graničnu gustoću plina, možemo na temelju jednadžbe (4-24) izračunati molarni volumen. Na taj način izračunata je najtočnija vrijednost molarnog volumena iz molarne mase kisika (31,9988 g/mol) i njegove granične gustoće (1,427636 g/dm<sup>3</sup>):

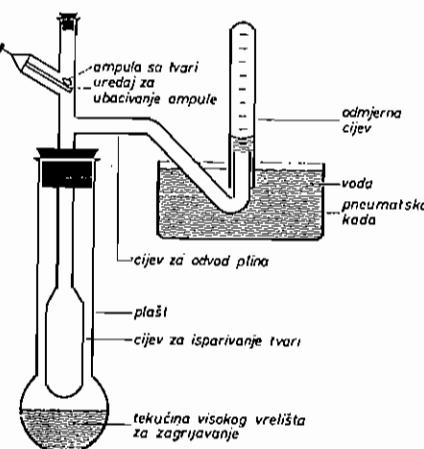
$$V_m = \frac{31,9988 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1,427636 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}} = 22,41383 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

**4.6.2. Određivanje relativne molekulske mase pare.** Mnoge tekuće i čvrste tvari možemo prevesti u paru ako je povišena temperatura ili snižen tlak pa zatim primjenimo navedenu jednadžbu (4-23) za određivanje njihove relativne molekulske mase iz gustoće pare.

Kako se, međutim, para ne pokorava zakonu idealnog plina (relativno niska temperatura, tj. nešto iznad vrednosti), to je dobivena vrijednost za relativnu molekulsку masu samo približna. Zbog toga ta metoda i ne služi za određivanje relativnih molekulske mase izravno iz rezultata mjerena. Postupa se tako da se kvantitativnom kemijskom analizom odredi relativan odnos elemenata u ispitivanoj tvari. Iz poznate relativne atomske mase elemenata izračuna se (v. str. 92) zatim najjednostavnija formula, a odатle i odgovarajuća molarna masa. Na primjer, za benzen je nadena najjednostavnija formula CH, te je molarna masa 13,019 g/mol. Kako je eksperimentalno iz gustoće benzenove pare nadeno da je molarna masa benzena približno 77 g/mol, to je očito da je stvarna molarna masa benzena cijelobrojni umnožak molarne mase izračunate po najjednostavnijoj formuli. Dakle:

$$\frac{\text{približna molarna masa}}{\text{izračunata molarna masa}} = \frac{77 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{13,019 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,9 \approx 6,$$

paje molarna masa benzena cijelobrojni umnožak  $6 \cdot 13,019 \text{ g/mol} = 78,114 \text{ g/mol}$ . Drugim riječima, formula benzena je C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.



Sl. 4.6. Određivanje gustoće pare po Victoru Meyeru

#### 4.7. Određivanje relativnih atomskih masa

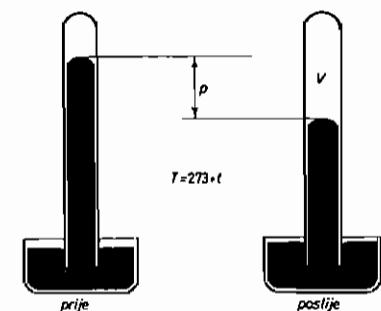
Za određivanje gustoće pare najviše se upotrebljava *metoda Victora Meyera*. Određena količina tvari mase  $m$  (izražene jedinicom g) ispari se u napravi Victora Meyera (sl. 4.6) pri povišenoj temperaturi i izmjeri se volumen zraka koji je iz naprave istisnuto isti volumen pare  $V$  (dm<sup>3</sup>). Onda je gustoća pare:

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

mjerena pri temperaturi  $T (= 273 \text{ K} + t)$  i tlaku  $p'$  jednakom otčitanom tlaku  $p'$  smanjenom za tlak vodenih para (pri temperaturi  $T$ )  $p_w$ . Uvrstimo li vrijednosti za  $m$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $p$  u jednadžbu (4-23), dobijemo približnu molarnu masu (g/mol) ispitivane tvari.

Za lakše hlapljive tvari jednostavna je *Hofmannova metoda* (sl. 4.7). U barometarsku cijev ugura se određena količina tvari mase  $m$  zatvorena u cjevčiću vrlo tankih stijena. Cjevčića s tvari ispliva u zrakoprazni prostor, razbije se i tvar ispari. Pri tom se stupac žive spusti za  $h$  mm, tj nastale pare nalaze se pod tlakom od  $h \text{ mmHg}$ , odnosno  $h \cdot 133,3 \text{ Pa}$  (sl. 4.7). Ako je temperatura u barometarskoj cijevi  $T (= 273 + t)$ , a volumen para u cijevi iznad žive  $V$ , približna molarna masa tvari izračuna se jednadžbom (4-23).

Sl. 4.7. Određivanje gustoće pare po Hofmannu



#### 4.7. ODREĐIVANJE RELATIVNIH ATOMSKIH MASA

Sve do dvadesetih godina prošlog stoljeća nije se mogla razlikovati relativna ekvivalentna i atomska masa. Uzrok je bio taj, kako smo već spomenuli, što se nije znalo u kojem se brojčanom omjeru atomi spajaju u neki kemijski spoj. U početku se držalo da je u spojevima od dva elementa uvejk vezan samo po jedan atom od svakog elementa. Tako je Dalton došao do svog *načela najveće jednostavnosti*, na temelju kojeg je voda dobila formulu HO, etilen CH, sumpolijskoxid SO itd., što je, kako danas znamo, posve pogrešno. Tek primjenom *Mitscherlichova zakona o izomorfiji* (1819) i *Dulong-Petitova pravila* o atomskim toplinama (1819) te konačno *Cannizarove metode* (1858) mogao se odrediti brojčani omjer spojenih atoma. Početkom ovog stoljeća razvio je J. J. THOMSON (1907) još jednu metodu za određivanje relativnih atomskih masa, koju je dalje usavršio F. W. ASTON (1919) konstrukcijom spektrograфа masa. Za određivanje točne formule kemijskog spoja, a odatle i za određivanje relativnih atomskih masa primjenjuje se u najnovije vrijeme metoda sa rendgenskim zrakama. Osim toga, relativna atomska masa nekog elementa može se približno odrediti i iz atomskog broja dotičnog elementa, koji se dobije iz spektra rendgenskih zraka.

Moseleyevim dijagramom. Mi ćemo se upoznati samo s jednom od klasičnih metoda i s dvjema modernim metodama određivanja relativnih atomskih masa.

**4.7.1. Primjena Dulong-Petitova pravila.** Francuzi P. L. DULONG i A. T. PETIT postavili su 1819. pravilo koje danas možemo ovako definirati: Molarni toplinski kapacitet ( $C_m$ ) neke čvrste elementarne tvari (elementa kojemu je relativna atomska masa veća od 35), tj. omjer topline prema množini elementarne tvari i temperaturnom prirastu, pri sobnoj temperaturi stalan je i približno jednak  $26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ :

$$C_m = C/n \approx 26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

gdje je  $C$  toplinski kapacitet. Kako je specifični toplinski kapacitet ( $c$ ) jednak  $c = C/m$ , to je:

$$C_m = c \frac{m}{n} = c M \approx 26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

odnosno molarna masa ( $M$ ) približno je jednaka:

$$M \approx \frac{26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{c}$$

ili relativna atomska masa ( $A_r$ ) elementa približno je jednaka (v. jednadžbu (4-4)):

$$A_r \approx \frac{26 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}}{c}, \quad (4-25)$$

Na primjer, specifični toplinski kapacitet cinka je  $0,39 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , pa je približna molarna masa cinka:

$$M(\text{Zn}) \approx \frac{26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{0,39 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}} = 66.7 \text{ g mol}^{-1},$$

odnosno približna relativna atomska masa cinka je:

$$A_r(\text{Zn}) \approx \frac{26 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}}{0,39 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}} = 66.7.$$

Kako reakcijom otapanja cinka u razrijeđenoj  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 32,69 g cinka razvije 1,008 g vodika (tj. 1 mol atoma vodika), to iz ovog odnosa ekvivalentnih masa cinka i vodika primjenom jednadžbe (4-3) dobijemo:

$$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{H})} = \frac{n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn})}{n(\text{H}) \cdot M(\text{H})},$$

tj.:

$$n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = \frac{32,69 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 1,008 \text{ g mol}^{-1}}{1,008 \text{ g}} = 32,69 \text{ g},$$

odnosno:

$$n(\text{Zn}) \approx \frac{32,69 \text{ g}}{66.7 \text{ g mol}^{-1}} = 0.49 \text{ mol.}$$

#### 4.7. Određivanje relativnih atomskih masa

Dakle, 32,69 g cinka predstavlja točno 0,5 mol cinka, pa je točna molarna masa cinka:

$$M(\text{Zn}) = \frac{32,69 \text{ g}}{0,5 \text{ mol}} = 65,38 \text{ g mol}^{-1}$$

a točna relativna atomska masa cinka  $A_r(\text{Zn}) = 65,38$ .

**4.7.2. Primjena difrakcije rendgenskih zraka.** Vidjeli smo da se pomoću difrakcije rendgenskih zraka mogu dobiti dimenzije jedinične čelije kristala nekog kemijskog spoja ili elementarne tvari. Izračunamo li iz dobivenih dimenzija volumen jedinične čelije i taj volumen pomnožimo s Avogadrovoj konstantom ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) i poznatom gustoćom kristala, dobijemo masu atoma u molu jediničnih čelija. Nalazi li se u jediničnoj čeliji samo 1 atom, predstavlja nam masa atoma u molu jediničnih čelija molaru masu dotičnog spoja, odnosno elementarne tvari. Nalaze li se u jediničnoj čeliji više atoma, dobijemo cijelobrojni umnožak molarne mase.

Na primjer, jedinična čelija volframa prostorno je centrirana kocka koja sadrži 2 atoma i ima duljinu brida  $3,160 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Eksperimentalno određena gustoća volframa je  $19,35 \text{ g/cm}^3$ . Odatle je molarna masa volframa:

$$M = V \rho L,$$

$$M = \frac{(3,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 \cdot 19,35 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}}{2} = 183,88 \frac{\text{g}}{\text{mol}},$$

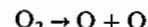
odnosno relativna atomska masa volframa je 183,88, što se vrlo dobro slaže s usvojenom relativnom atomskom masom 183,85.

Na analogni način određena je relativna molekulska masa litij-fluorida ( $\text{LiF}$ ). 25,933 5. Kako je relativna atomska masa litija 6,941, to je relativna atomska masa fluora jednaka  $25,933 5 - 6,941 = 18,992 5$ , što se vrlo dobro slaže s usvojenom relativnom atomskom masom 18,998 4.

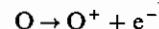
**4.7.3. Određivanje relativnih atomskih masa pomoću spektrografa masa.** Spomenuli smo da je potkraj 19. stoljeća njemački fizičar Goldstein otkrio kanalne zrake, tj. pozitivno nabijene čestice materije, koje su nastale iz molekula plina u Crookesovoj cijevi utjecajem električkog pražnjenja. Određivanjem njihova specifičnog naboja, tj. odnosa  $Q/m$ , nađeno je kasnije da su to pozitivno nabijeni atomi ili atomske skupine, tj. vrste čestica koje je već pedeset godina prije toga Michael Faraday nazvao *ionima*.

Kako su atomi sastavljeni od pozitivno nabijene jezgre, oko koje kruže negativno nabijeni elektroni — i to upravo toliko koliko je pozitivan nabolj jezgre — to ion nastaju tako da atomi ili izgube jedan ili više elektrona, pa nastaju pozitivni ion ili *kationi* (jer ih privlači negativno nabijena elektroda nazvana po Faradayu katodom), ili pak da prime jedan ili više elektrona, pa nastaju negativni ion ili *anioni* (jer ih privlači pozitivno nabijena elektroda anoda). Takvi *atomski* ili *molekulski ion* mogu nastati od molekula utjecajem električnog pražnjenja u plinu pod vrlo niskim tlakom. Naime, pri električkom pražnjenju

nastaju vrlo brzi elektroni i ioni. Sudare li se vrlo brze čestice s molekulama plina, npr. kisika, dolazi do raspada (disocijacije) molekule na atome (atomi u molekuli prime energiju od brzih čestica i kidaju se međusobne veze):



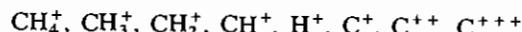
Nastali atomi dalnjim sudarima gube elektron (jer ovaj primi energiju i oslobodi se privlačne sile jezgre) i nastaju kationi:



koji mogu dalnjim sudarima izgubiti još jedan elektron, te nastaju dvostruko pozitivno nabijeni kationi:



Nalaze li se u eijevi s električkim pražnjenjem molekule nekog kemijskog spoja, npr. metana ( $\text{CH}_4$ ), nastaje niz molekulskeih i atomskeih iona:



Svi atomi, pa čak i oni plemenitih plinova, tvore takve plinovite katione pri električnim pražnjenjima kroz plinove. Ako su tvari tekuće i čvrste (npr. metali), onda se prethodno zagrijavanjem pretvore u parno (plinovito) stanje. Kao izvor elektrona za dobivanje iona služi i volframova nit, koja je električnom strujom usijana na odgovarajuću temperaturu.

Na tim činjenicama razvio je 1907. J. J. THOMSON metodu određivanja odnosa  $Q/m$  takvih ioniziranih atoma ili molekula, mjereći njihov otklon u električnom i magnetskom polju. Tim istraživanjima otkriveni su, kako smo već spomenuli, izotopi, jer je postupak omogućio da se odrede mase ioniziranih atoma, odnosno njihove relativne atomske mase.

Naprava koja služi za mjerjenje mase ioniziranih atoma i molekula naziva se spektrografom ili spektrometrom masa jer rastavlja čestice različitih mase u njihovoj smjesi (npr. normalna izotopska smjesa elementa) analogno kao što rastavlja prizma spektroskopa bijelu svjetlost na tzv. spektar, tj. pojedine komponente bijele svjetlosti (v. str. 121). Za razvoj te naprave vrlo važne za fiziku i kemiju izvanredno su uz J. J. Thomsona zaslужni Englez F. W. ASTON (koji je za to dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1922) i Amerikanac A. J. DEMPSTER.

Spektrometar masa (maseni spektrometar) osniva se na činjenici (v. str. 56) da se električki nabijena čestica, kada uđe u magnetsko polje kojemu je smjer okomit na smjer kretanja čestice, kreće u kružnoj putanji. Pri tom je centripetalna sila ( $F_c$ ) upravo uravnotežena silom magnetskog polja ( $F_m$ ):

$$F_c = F_m.$$

Centripetalna sila je (prema Newtonovu zakonu gibanja) jednak umnošku mase  $m$  čestice i ubrzanja  $v^2/r$ :

$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

gdje je  $r$  radius kružne putanje a  $v$  brzina čestice. Sila magnetskog polja dana je jednadžbom (3-12):

$$F_m = B Q v,$$

gdje je  $B$  gustoća magnetskog toka i  $Q$  je naboj čestice. Odatle je:

#### 4.7. Određivanje relativnih atomskih masa

$$\frac{mv^2}{r} = B Q v,$$

ili, radijus kružne putanje nabijene čestice u magnetskom polju iznosi:

$$r = \frac{mv}{BQ} \quad (4-26)$$

Prema tome, ako je brzina nabijene čestice stalna i ako je stalna jakost magnetskog polja, imamo:

$$r = \text{konstanta} \cdot \frac{m}{Q}, \quad (4-27)$$

tj. radijus kružne putanje nabijene čestice upravno je razmjeran masi čestice, a obrnuto razmjeran naboju čestice. Ako su i čestice istog naboja, izlazi iz jednadžbe (4-27):

$$r = \text{konstanta} \cdot m, \quad (4-28)$$

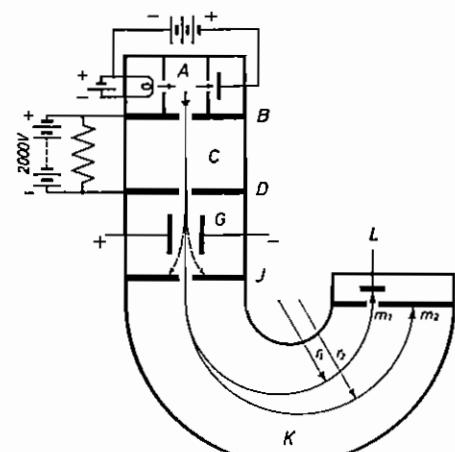
tj. radijus kružne putanje čestice upravno je razmjeran njezinoj masi. Znači da se mase čestica istog naboja odnose kao odgovarajući radijusi njihovih putanja:

$$m_1 : m_2 : m_3 : \dots = r_1 : r_2 : r_3 : \dots \quad (4-29)$$

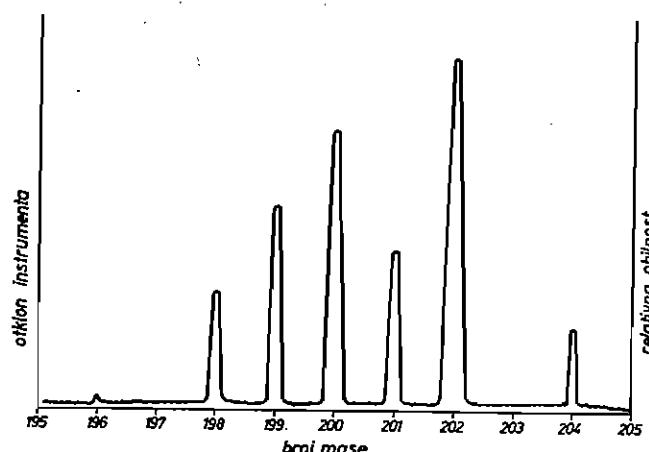
Prema tome, relativne mase čestica istog naboja mogu se odrediti iz radijusa putanja tih čestica u magnetskom polju. Na tome se osniva određivanje relativnih atomskih masa spektrometrom ili spektrografom masa.

Da bi se mogao primijeniti jednostavan odnos (4-29) za određivanje relativnih atomskih masa, spektrometar masa (sl. 4.8) sastoji se od ovih glavnih dijelova: izvora iona, odabirača iona iste brzine, konstantnog magnetskoga polja i sakupljača iona (kolektora) ili detektora iona.

Ioni nastaju u izvoru iona A iz istraživane tvari u plinovitom stanju (tlak otprilike  $10^{-4}$  Pa) električnim pražnjenjem ili bombardiranjem atoma ili molekula elektro-nima iz užarenog volframove niti. Ioni različite mase, naboja i brzine prolaze najprije kroz otvor B, ulaze u prostor C, gdje se ubrzaju u električnom polju, a zatim prolaze kroz otvor D u odabirač brzine G. On se sastoji od električnog kondenzatora i magneta, tako da je magnetsko polje okomito na elek-



Sl. 4.8. Schematski prikaz spektrometra masa



Sl. 4.9. Spektrogram masa prirodne izotopske smjese žive

trično polje. Kada je sila električnog polja ( $F_e = E Q$ , gdje je  $E$  jakost električnog polja) jednaka sili magnetskog polja ( $F_m = B Q v$ ):

$$E Q = B Q v,$$

onda kroz otvor I mogu proći samo oni ioni koji imaju istu brzinu, i to jednaku:

$$v = \frac{E}{B}.$$

Na taj način ioni iste brzine, a različite mase (i različitog naboja), prolaze kroz magnetsko polje K kružnim putanjama kojih se radijusi odnose kao njihove mase — odnos (4-29). Radijusi putanja određe se pomicanjem detektora iona ili sakupljača (kolektora) iona L. Kada ioni iste mase padnu na kolektor, njihovi naboji daju na visokoomskom otporniku određeni električni napon, koji ovisi o broju iona, tj. o obilnosti iona te mase u smjesi iona, odnosno o njihovu molnom udjelu (v. str. 388). Napon se pojačava i registrira na papiru električnog pisala (sl. 4.9). Visina vrha predstavlja relativni broj, odnosno obilnost iona.

Da dobijemo relativne mase s obzirom na standard, tj. izotop ugljika masenog broja 12 ( $^{12}\text{C}$ ), potrebno je u spektrometru masa istodobno odrediti radijuse putanja izotopa prirodnog ugljika  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ . Iz odnosa radijusa putanja dobije se odnos masa istraživanih iona prema  $^{12}\text{C}$ .

Masa atoma izotopa,  $m_a(^4\text{E})$ , je jednaka (v. str. 89) umnošku relativne atomske mase izotopa,  $A_r(^4\text{E})$ , i unificirane atomske masene konstante,  $m_u$ :

$$m_a(^4\text{E}) = A_r(^4\text{E}) \cdot m_u, \quad (4-30)$$

pa je

$$A_r(^4\text{E}) = m_a(^4\text{E}) / m_u. \quad (4-31)$$

#### 4.7. Određivanje relativnih atomskih masa

Ako je element (E) prirodna izotopska smjesa više izotopa ( $^4\text{E}$ ) s molnim udjelima (v. str. 388)  $x(^4\text{E})$  u smjesi, onda je s obzirom na jednadžbu (4-31) *relativna atomska masa elementa*,  $A_r(\text{E})$ , jednaka:

$$A_r(\text{E}) = \frac{\sum_{\text{A}} x(^4\text{E}) \cdot m_a(^4\text{E})}{m_u}, \quad (4-32)$$

ili:

$$A_r(\text{E}) = \sum_{\text{A}} x(^4\text{E}) \cdot A_r(^4\text{E}).$$

Na primjer, izotopska smjesa prirodnog kisika daje tri putanje s odnosom radijusa  $1,000\,00 : 1,062\,77 : 1,125\,31$ , pa i mase atoma triju kisikovih izotopa,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ , i  $^{18}\text{O}$  stoje u istom odnosu. Odnos radijusa putanje izotopa  $^{12}\text{C}$  i izotopa  $^{16}\text{O}$  jest  $1,332\,91$ , pa je s obzirom na jednadžbu (4-30) masa atoma izotopa  $^{16}\text{O}$  jednaka:

$$m_a(^{16}\text{O}) = m_a(^{12}\text{C}) \cdot 1,332\,91 = 12 \cdot m_u \cdot 1,332\,91 = 15,9949 \cdot m_u$$

Odatle su mase atoma izotopa  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ :

$$m_a(^{17}\text{O}) = 1,062\,77 \cdot 15,9949 \cdot m_u = 16,9991 \cdot m_u,$$

$$m_a(^{18}\text{O}) = 1,125\,31 \cdot 15,9949 \cdot m_u = 17,9992 \cdot m_u.$$

Kako su molni udjeli izotopa  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$  u izotopskoj smjesi prirodnog kisika:

$$x(^{16}\text{O}) = 0,997\,587; x(^{17}\text{O}) = 0,000\,374; x(^{18}\text{O}) = 0,002\,039$$

to je s obzirom na jednadžbu (4-32) relativna atomska masa kisika:

$$A_r(\text{O}) = (0,997\,587 \cdot 15,9949) + (0,000\,374 \cdot 16,9991) + (0,002\,039 \cdot 17,9992) = 15,9994.$$

Umjesto pomicanja kolektora iona L može se raditi i s nepomičnim kolektorom i namještati jakost električnog polja za ubrzavanje iona C, akcelerirajući napon, tako da svaka putanja iona određene mase padne na kolektor L kod određenog napona. Kako je akcelerirajući napon obrnuto proporcionalan masi iona, to se iz odnosa ubrzavajućih napona za standard i ispitivanu masu dobije odnos njihovih maza. Naime, ako je akcelerirajući napon  $U$ , onda ion naboja  $Q$  dobije energiju  $QU$ , koja se pretvara u kinetičku energiju iona  $mv^2/2$ :

$$QU = mv^2/2.$$

Odatle je brzina iona u akcelerirajućem električnom polju:

$$v = \left( \frac{2QU}{m} \right)^{1/2}.$$

Uvrstimo li to u jednadžbu (4-26), dobijemo

$$m = \frac{QB^2 r^2}{2U}, \quad (4-33)$$

tj. pri stalnoj gustoći magnetskog toka  $B$  i stalnom položaju kolektora iona, tj. pri stalnom radijusu putanje  $r$ , mase iona određenog naboja  $Q$  odnose se obrnuto kao akcelerirajući naponi  $U$ .

#### 4.8. SVRSTAVANJE ELEMENATA I PERIODNI ZAKON

Otkrićem sve većeg broja kemijskih elemenata u prvoj polovici 19. stoljeća, nastojalo se da se oni svrstaju prema svojstvima njihovih čistih tvari.

Prvi pokušaj učinio je već 1817. njemački kemičar J. W. DÖBEREINER pokazavši da relativna ekivalentna masa stroncija leži približno na sredini između relativnih ekivalentnih masa kalcija i barija. Kasnije je to otkrio i kod drugih skupina elemenata: Li, Na i K; Cl, Br i I; S, Se i Te. Kako se u svakoj skupini nalaze po tri elementa, nazvao je skupine *trijadama*, i to objavio 1829. PETTENKOFER upotpunjuje 1850. Döbereinerove trijade elementima sličnih svojstava.

Daljnji pokušaj svrstavanja elemenata prema njihovim relativnim atomskim masama učinio je 1862. francuski kemičar A. E. B. de CHANCOURTOIS [de Šankurtoa].

Nekako u isto vrijeme radio je na svrstavanju elemenata i engleski kemičar J. A. R. NEWLANDS [Njulconds]. On je također nizao elemente po rastućoj relativnoj atomskoj masi i ustanovio da se često ponavljaju kemijska svojstva čistih tvari kod svakog osmog elementa. Zbog toga je poredao tada poznate elemente, po sedam njih, u sedam grupa (v. tablicu 4-II). Zbog sličnosti sa sistemom sedam intervala u glazbenoj ljestvici, nazvao je taj sustav zakonom oktava i objavio ga 1864.

TABLICA 4-II  
Newlandsove oktave

H	F	Cl	Co; Ni	Br	I	Pt, Ir
Li	Na	K	Cu	Rb	Cs	Os
G(Be)	Mg	Ca	Zn	Sr	Ba, V	Hg
Bo(B)	Al	Cr	Y	Ce, La	Ta	Tl
C	Si	Ti	In	Zr	W	Pb
N	P	Mn	As	Di, Mo	Nb	Bi
O	S	Fe	Se	Ro (Rh), Ru	Au	Th

Iste godine dao je i ODLING svoju tablicu elemenata poredanih po relativnim atomskim masama, tako da su elementi koji grade čiste tvari sličnih svojstava bili u istom horizontalnom redu.

U ožujku 1869. najavio je (na sastanku Ruskoga kemijskog društva) ruski kemičar DMITRIJ IVANOVIĆ MENDELJEJV tablicu elemenata svrstanih po relativnim atomskim masama i kemijskim svojstvima čistih tvari u šest vertikalnih grupa (v. tablicu 4-III) i iste je godine objavio. No za razliku od svih prijašnjih autora analognih tablica Mendeljejev je i sažeto obrazložio svoju tablicu:

1. Veličina relativne atomske mase (atomske težine) određuje svojstva elemenata a time i svojstva njihovih čistih tvari.

#### 4.8. SVRSTAVANJE ELEMENATA I PERIODNI ZAKON

2. Elementi, poredani po veličini njihovih relativnih atomskih masa, pokazuju periodičnost svojstava, tj. nakon stanovitog broja elemenata dolaze ponovno elementi koji grade čiste tvari sličnih svojstava.

3. Elementi koji manjkaju u sustavu takvog svrstavanja moraju se naknadno još naći u prirodi.

4. Relativne atomske mase elemenata moraju odgovarati položaju elemenata u sustavu, tj. mogu se ispraviti ili za nepoznate elemente proći.

TABLICA 4-III  
Prva tablica Mendeljejeva

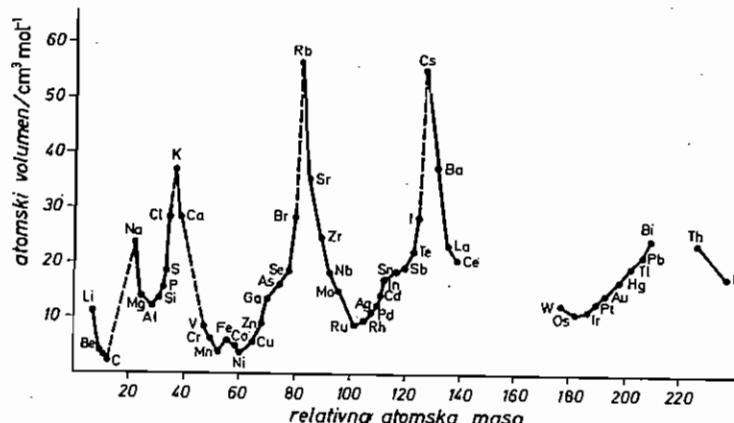
I	II	III	IV	V	VI
			Ti 50	Zr 90	?
			V 51	Nb 94	Ta 182
			Cr 52	Mo 96	W 186
			Mn 55	Rh 104,4	Pt 197,4
			Fe 56	Ru 104,4	Ir 198
			Ni-Co 59	Pd 106,6	Os 199
			Cu 63,4	Ag 108	Hg 200
			Zn 65,2	Cd 112	
			?	Ur 116	Au 197 ?
			Si 28	Sn 118	
			?	Te 128.?	Bi 210 ?
H 1	Be 9,4	Mg 24	As 75	Sb 122	
	B 11	Al 27,4	Se 79,4	Br 80	J 127
	C 12	Si 28	?		
	N 14	P 31			
	O 16	S 32			
	F 19	Cl 35,5			
	Li 7	Na 23	K 39	Rb 85,4	Tl 204
			Ca 40	Cs 133	Pb 207
			?	Ba 137	
			45	Ce 92	
			?	La 94	
			Er 56	Di 95	
			?	In 75,6	Th 118?

U tim Mendeljejevijevim postavkama već se jasno vidi bit *periodnog zakona elemenata*, tog prirodnog zakona koji je Mendeljejev prvi uočio.

Mendeljejev je svoju prvu tablicu temeljio uglavnom na kemijskim svojstvima čistih tvari kao funkcijama relativne atomske mase elemenata. Nekako u isto vrijeme ustanovio je njemački kemičar LOTHAR MEYER da su i fizičke osobine elementarnih tvari (kao atomski volumen = volumen jednog mola atoma pri vrelisu ili u kristalnom stanju = molarna masa/gustoća pri vrelisu ili u kristalnom stanju; talište, vrelište, gustoća, kovkost itd.) periodične funkcije relativne atomske mase. Stavimo li, naime, relativne atomske mase kao apscisu, a određenu fizičku osobinu kao ordinatu, ne dobijemo kontinuiranu, već isprekidanu krivulju, i to s prekidima osobito oštro izraženim kod relativnih atomskih masa alkalijskih elemenata (sl. 4.10). Na temelju tih svojih otkrića i već publicirane tablice Mendeljejeva, objavio je Lothar Meyer sličnu tablicu u prosincu 1869. Zbog toga se s pravom i Lothar Meyer smatra suočivačem periodnog zakona elemenata, iako prioritet nedvojbeno pripada Mendeljejevu, koji je prvi uočio dalekosežnost i značenje tog zakona.

Dvije godine kasnije (1871) Mendeljejev je dao novu tablicu periodnog sustava potanko prikazavši periodni zakon. Na temelju toga prorekao je postojanje šest elemenata koji onda nisu bili otkriveni, ali su imali svoja prazna mjesta u periodnom sustavu. Nazvao ih je: eka-bor, eka-aluminij, eka-sicilij, eka-mangan,

dvi-mangan i eka-tantal (u sanskrtu znači: eka = prvi i dvi = drugi). Točno je opisao fizička i kemijska svojstva njihovih elementarnih tvari. U roku 14 godina bila su pronađena prva tri od navedenih elemenata i dobili su imena skandij (pronađen 1879), galij (1874) i germanij (1885). Njihova su se svojstva vrlo dobro podudarala s onim koje je naveo Mendeljejev. Nakon otkrića prvih dvaju elemenata odlikovani su 1882. Mendeljejev i Lothar Meyer Davyevom medaljom Engleskoga kraljevskog društva. Od tog su vremena periodni zakon, odnosno periodni sustav elemenata kemičari potpuno usvojili. Kasnije su nadena još tri elementa: tehnecij, renij i protaktinij.



Sl. 4.10. Periodičnost atomskih volumena

Otkrićem novih elemenata popunjavao se Mendeljejevljev periodni sustav i dalje razvijao, tako da je uskoro sam Mendeljejev dao sustavu takav oblik kakav on uglavnom i danas ima pod nazivom *Periodni sustav kratkih perioda*. No, prije nego počnećemo opisivati sam periodni sustav i njegove koristi za kemijsku znanost moramo još spomenuti neke činjenice koje su utjecale na njegov razvoj.

Mendeljejevljeva postavka da osobine kemijskih elemenata ovise o njihovim relativnim atomskim masama i da su njihove periodične funkcije nije se slagala s četiri para elemenata koji nisu poredani po rastućim relativnim atomskim masama, već obratno, a to su: argon (39,948) i kalij (39,0983); kobalt (58,9332) i nikal (58,69); telur (127,60) i jod (126,9045); torij (232,0381) i protaktinij (231,0359). Zbog toga je već 1911. nizozemski fizičar A. VAN DEN BROEK zaključio na temelju Rutherfordove teorije atomske jezgre da su elementi u periodnom sustavu poredani ne po rastućoj relativnoj atomskoj masi, već po rastućem naboju jezgre. Dvije godine kasnije to je potvrdio Moseley, odredivši atomske brojeve mnogih elemenata. Tada se vidjelo da raspored navedenih parova elemenata u periodnom sustavu točno odgovara njihovu rasporedu po rastućim atomskim brojevima. Osim toga, otkriće izotopa riješilo je i pitanje zašto u navedenim četiri para elemenata prethodni element ima veću relativnu atomsku masu od idućeg elementa. Ispitivanjima je, naime, nadeno da je u prethodnom elementu, s većom relativnom atomskom masom u izotopskoj smjesi, veći udio težeg izotopa, dok je kod idućeg ele-

#### 4.9. Periodni sustav elemenata

menta, s manjom relativnom atomskom masom u izotopskoj smjesi, veći udio lakšeg izotopa. Drugim riječima, time je potpuno dokazano da relativna atomska masa nije ona veličina prema kojoj su raspoređeni elementi u periodnom sustavu, već da je to atomski broj, odnosno naboј atomske jezgre. Kako o naboju atomske jezgre ovisi i broj i raspored elektrona oko jezgre, koji, kako ćemo vidjeti, diktiraju svojstva atoma elemenata, očito je da je veličina koja određuje položaj nekog elementa u periodnom sustavu atomski broj tog elementa. To je razumljivo ako se sjetimo da je atomska masa svojstvo atomske jezgre, tj. masa jezgre jednaka je masi protona i neutrona prisutnih u jezgri, te malo utječe na svojstva atoma elemenata.

Prema tome, *periodni zakon* glasi: elektronska struktura atoma a time i svojstva i sastav čistih tvari periodički ovise o naboju jezgre atoma elemenata.

#### 4.9. PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

Spomenuli smo da je već Mendeljejev dao tzv. periodni sustav kratkih perioda, kojim se i danas služimo. Međutim, u novije vrijeme sve više se upotrebljava periodni sustav dugih perioda, koji je pregledniji, bolje prikazuje povezanost sličnih elemenata, a isto tako i oštire odjeljuje elemente koji grade čiste tvari različitih svojstava. O njegovoj glavnoj prednosti, tj. da položaj svakog elementa u takvom sustavu najbolje odgovara rasporedu elektrona u atomu, još će se govoriti, kada upoznamo kvantnu teoriju strukture atoma.

**4.9.1. Periodni sustav dugih perioda.** Elementi su svrstani u sedam horizontalnih redova, koje nazivamo *periodama* (tablica 4-IV). Među periodama imamo vrlo kratku periodu, od svega dva elementa, s atomskim brojevima 1 i 2, a to su vodik i helij; dvije kratke periode, svaka od osam elemenata, s atomskim brojevima od 3 do 10, tj. od litija do neon-a, odnosno s atomskim brojevima od 11 do 18, tj. od natrija do argona; dvije duge periode, svaka s osamnaest elemenata, i to s atomskim brojevima od 19 do 36, tj. od kalija do kriptona, i s atomskim brojevima od 37 do 54, tj. od rubidija do ksenona; jedna vrlo duga perioda, od 32 elementa, s atomskim brojevima od 55 do 86, tj. od cezija do radona; jedna nepotpuna perioda, od 24 elementa, s atomskim brojevima od 87 do 110, tj. od francija do ununnilija.

Prema tome, svaka perioda počinje alkalijskim elementom, a završava elementom plemenitog plina.

Periode su razdijeljene vertikalnim kolonama u *skupine* ili *grupe* kemijskih elemenata. Elementi iste skupine grade čiste tvari sličnih kemijskih i fizičkih svojstava i nazivaju se *srodnicima*. Prema novom prijedlogu *Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiiju* (IUPAC) elementi su svrstani u 18 skupina, koje su obilježene arapskim brojevinama od 1 do 18 (A. ÖLANDER) (v. tablicu 4-IV). Prema dosadašnjem, tradicionalnom načinu skupine su obilježene rimskim brojevima i oznakama A i B, tj. od IA do VIIIA našljivo i od IB do VIIIB nadesno u periodnom sustavu (v. tablicu 4-IV). Skupina VIIIB često se označuje sa 0 (nula), a skupina VIIIA sa VIII. Vidimo da zadnja znamenka novog označavanja skupine (osim skupine 10) odgovara brojčanoj oznaci starijeg označavanja te skupine.

Elementi u skupinama 1 i 2 i u skupinama 12 do 18 (odnosno IA i IIa te IIb do VIIIB) nazivaju se *glavnim elementima*. Na prvi pogled vidimo (v. tablicu 4-IV) da su glavni elementi našljivo u periodnom sustavu odijeljeni od glavnih elemenata nadesno u sustavu sa 9 skupina elemenata u sredini periodnog sustava, tj. skupine

3 do 11 (odnosno od IIIA do IB). Tih 9 skupina elemenata u sredini periodnog sustava nazivaju se zbog toga *prijelaznim elementima* (engl. *transition elements*). Oni se nalaze u 4, 5, 6. i 7. periodi.

Unutar 6. i 7. periode, dakle unutar vrlo duge i nepotpunjene periode, nalaze se u skupini 3 (odnosno IIIA) tzv. *unutrašnji prijelazni elementi* (engl. *inner transition elements*). Oni čine dva niza. Niz od 15 elemenata 6. periode naziva se *lantanidima* (ili *lanthanoidima*), jer počinje s lantanom ( $Z = 57$ ) a završava s lutecijem ( $Z = 71$ ). Nazivaju se još i *rijetkim zemljama*. Niz od 15 elemenata 7. periode naziva se *aktinidima* (ili *actinoidima*) jer počinje s aktinijem ( $Z = 89$ ) a završava s lawrencijem ( $Z = 103$ ). Međutim, prema tradicionalnoj definiciji lantanidi su elementi koji slijede iza lantana, tj. 14 elemenata od cerija do lutecija, dok su aktinidi elementi koji slijede iza aktinija tj. 14 elemenata od torija do lawrencija. Zbog toga su prema novom prijedlogu elementi skandijeve skupine skandij, itrij, luteeij i lawrencij (v. tablicu 4-IV), a ne skandij, itrij, lantan i aktinij.

Položaj elementa vodika u 1. periodi nesiguran je s obzirom na to pripada li skupini 1 ili 17 (odnosno IA ili VIIIB), jer po svojim svojstvima vodik može pripadati objema skupinama, tj. i alkalijskim elementima i halogenim elementima.

Na lijevoj su strani i u sredini periodnog sustava elementi koji tvore *metale*. Oni imaju tzv. metalna svojstva: veliku električku i termičku vodljivost, metalni sjaj, kovkost i duktibilnost. Na desnoj su strani periodnog sustava elementi koji tvore *nemetale* tj. tvari koje nemaju metalna svojstva. Prijelaz između metala i nemetala čine *semi-metali* (polunetalii) ili *metaloidi*, koji nemaju izrazita metalna svojstva. Kako su metalna svojstva najizrazitija kod elementarnih tvari clemenata u donjem lijevom kutu periodnog sustava, a nemetalna svojstva su najizrazitija kod elementarnih tvari elemenata u gornjem desnom kutu, to se može očekivati da se elementi koji tvore metaloide nalaze na dijagonalnom području od sredine prema donjem desnom kutu periodnog sustava. To su elementi: bor, silicij, germanij, arsen, antimон, telur i polonij. Općenito možemo kazati da slijeva nadesno kroz periodu pada metalni karakter, a raste nemetalni karakter odgovarajućih elementarnih tvari.

**4.9.2. Periodni sustav kratkih perioda.** Ovaj je sustav također jedna od mnogobrojnih varijanti Mendeljejevljeva periodnog sustava. U periodnom sustavu kratkih perioda unutrašnji prijelazni elementi posebno su izdvojeni od ostalih elemenata.

Potrebno je naglasiti da postoji i takvo označavanje skupina (H. G. DEMING) da se skupine glavnih elemenata označavaju slovom A a prijelaznih i unutrašnjih prijelaznih elemenata slovom B.

Puno svoje značenje dobio je periodni sustav tek kvantnom teorijom elektronske strukture atoma. Najime, raspored elektrona oko atomske jezgre određuje svojstva atoma elemenata, a odatle i strukturu periodnog sustava.

## 4.10. PRIMJERI I ZADACI

### Primjer 1.

Specifični toplinski kapacitet željeza iznosi  $0,448 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Željezo s klorom radi spoj u kojemu su mase željeza i kloria: 14,253 g i 18,096 g. Odredite relativnu atomsku masu željeza.

### 4.10. Primjeri i zadaci

#### Rješenje:

Prema Dulong-Petitovu zakonu približna relativna atomska masa željeza dobiva se pomoću postavke (v. jedn. (4-25)) da je umnožak između relativne atomske mase i specifičnog toplinskog kapaciteta elemenata čija je relativna atomska masa veća od 35 približno jednak  $26 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Dakle:

$$A_r(\text{Fe}) \approx \frac{26 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}}{0,448 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}} \approx 58,0.$$

Točnu relativnu atomsku masu željeza možemo odrediti na temelju odnosa mase kod zadane reakcije spajanja željeza i kloria: 14,253 g željeza spaja se s 18,096 g kloria.

Prema jednadžbi (4-3) postoji ovaj odnos između mase tvari, množine jedinki i njene molarne mase za konkretni slučaj:

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}) &= M(\text{Fe}) \cdot n(\text{Fe}) \\ m(\text{Cl}) &= M(\text{Cl}) \cdot n(\text{Cl}), \end{aligned}$$

odnosno za zadani odnos  $m(\text{Fe})/m(\text{Cl})$ :

$$\frac{m(\text{Fe})}{m(\text{Cl})} = \frac{M(\text{Fe}) \cdot n(\text{Fe})}{M(\text{Cl}) \cdot n(\text{Cl})}.$$

Za  $n(\text{Cl}) = 1 \text{ mol}$  i  $M(\text{Cl}) = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$  je:

$$\frac{14,253 \text{ g}}{18,096 \text{ g}} = \frac{M(\text{Fe}) \cdot n(\text{Fe})}{35,453 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol}},$$

odnosno:

$$M(\text{Fe}) \cdot n(\text{Fe}) = 27,924 \text{ g}$$

Kako je približna relativna atomska masa željeza  $A_r(\text{Fe}) \approx 58$ , odnosno  $M(\text{Fe}) \approx 58 \text{ g mol}^{-1}$ , to je očito da 27,924 g željeza predstavlja polovinu molarne mase željeza, odnosno:  $n(\text{Fe}) = 0,5 \text{ mol}$ , pa je:

$$M(\text{Fe}) = \frac{27,924 \text{ g}}{0,5 \text{ mol}} = 55,848 \text{ g mol}^{-1}.$$

Prema tome je relativna atomska masa željeza

$$A_r(\text{Fe}) = M(\text{Fe})/\text{g mol}^{-1} = 55,848.$$

### Primjer 2.

Elementarni litij je smjesa dvaju prirodnih izotopa:  ${}^6\text{Li}$  i  ${}^7\text{Li}$ , čiji su množinski udjeli  $x({}^6\text{Li}) = 0,075$  i  $x({}^7\text{Li}) = 0,925$ . Relativne atomske mase izotopa iznose:  $A_r({}^6\text{Li}) = 6,015$  i  $A_r({}^7\text{Li}) = 7,016$ . Izračunajte relativnu atomsku masu litija.

#### Rješenje:

$$A_r(\text{Li}) = A_r({}^6\text{Li}) \cdot x({}^6\text{Li}) + A_r({}^7\text{Li}) \cdot x({}^7\text{Li}) = 6,015 \cdot 0,075 + 7,016 \cdot 0,925 = 6,941$$

### Primjer 3.

Elementarni klor, čija relativna atomska masa iznosi 35,453, smjesa je dvaju izotopa:  ${}^{35}\text{Cl}$  ( $A_r = 34,969$ ) i  ${}^{37}\text{Cl}$  ( $A_r = 36,966$ ). Izračunajte množinske udjele obaju izotopa u smjesi.

**Rješenje:**

$$\begin{aligned}x(\text{Cl}) + x(\text{Cl}) &= 1 \\x(\text{Cl}) &= 1 - x(\text{Cl}) \\A_r(\text{Cl}) &= A_r(\text{Cl}) \cdot [1 - x(\text{Cl})] + A_r(\text{Cl}) \cdot x(\text{Cl}) \\35,453 &= 34,969 \cdot [1 - x(\text{Cl})] + 36,966 \cdot x(\text{Cl}) \\1,997 \cdot x(\text{Cl}) &= 0,484 \\x(\text{Cl}) &= \frac{0,484}{1,997} = 0,2424 \\x(\text{Cl}) &= 1 - x(\text{Cl}) = 0,7576\end{aligned}$$

**Primjer 4.**

Izračunajte vrijednost Avogadrove konstante prema ovim podacima: CsBr ima strukturu cezij-klorida, odnosno kristalizira u prostorno centriranoj kocki. Brid jedinične čelije ima duljinu  $a = 4,289 \cdot 10^{-10}$  m. Gustoća CsBr je  $\rho = 4,477 \text{ g cm}^{-3}$ .

**Rješenje:**

Prema jedn. (4-7) je:

$$L = \frac{M \cdot N}{m},$$

gdje je  $L$  Avogadrova konstanta,  $M$  je molarna masa tvari,  $N$  je broj jedinki jedinične čelije, a  $m$  je masa jedinične čelije. Kako je  $m = V \cdot \rho = a^3 \cdot \rho$ , to je:

$$L = \frac{M \cdot N}{a^3 \cdot \rho}.$$

Budući da jedinična čelija CsBr sadrži jedan atom Cs i jedan atom Br, to je broj jedinki CsBr jedinične čelije  $N = 1$  pa je:

$$L = \frac{M}{a^3 \cdot \rho}.$$

Kako su i brid jedinične čelije i gustoća CsBr zadani s četiri znamenke, zaokruživanjem cijeli račun svodimo na četiri značajne znamenke:

$$\begin{aligned}L &= \frac{212,8 \text{ g mol}^{-1}}{(4,289 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3 \cdot 4,477 \text{ g cm}^{-3}} \\L &= \frac{212,8 \text{ g mol}^{-1}}{(78,898 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3) \cdot (4,477 \text{ g cm}^{-3})} = \frac{212,8 \text{ g mol}^{-1}}{35,323 \cdot 10^{-23} \text{ g}} \\L &= 6,024 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

**Primjer 5.**

Jedinična čelija nikla jest plošno centrirana kocka s duljinom brida od  $3,52 \cdot 10^{-10}$  m. Gustoća nikla je  $8,91 \text{ g cm}^{-3}$ . Izračunajte relativnu atomsku masu nikla.

**Rješenje:**

Plošno centrirana kocka sadrži 4 atoma pa je molarna masa nikla:

$$M(\text{Ni}) = \frac{(\text{volumen jedinične čelije}) \cdot (\text{gustoća}) \cdot (\text{Avogadrova konstanta})}{4} = \frac{V \cdot \rho \cdot L}{4}$$

#### 4.10. Primjeri i zadaci

$$M(\text{Ni}) = \frac{(3,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 \cdot (8,91 \text{ g cm}^{-3}) (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{4} = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$A_r(\text{Ni}) = M(\text{Ni}) / g \text{ mol}^{-1} = 58,5.$$

#### Zadaci

- 4.10.1. Analizom jednog oksida željeza utvrđeno je da maseni udio željeza izražen postocima iznosi 69,94 %. Maseni udio kisika jest 30,06 %. Ako je specifični toplinski kapacitet željeza  $c(\text{Fe}) = 0,448 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , kolika je relativna atomska masa željeza?
- 4.10.2. Otapanjem 2,306 g galija u višku kloridne kiseline razvija se 0,1000 g vodika. Ako je specifični toplinski kapacitet galija  $c(\text{Ga}) = 0,3729 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , kolika je relativna atomska masa galija?
- 4.10.3. 28,352 g kadmija u izravnoj reakciji s klorom daje 46,236 g kadmij-klorida. Ako je specifični toplinski kapacitet kadmija  $c(\text{Cd}) = 0,231 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , kolika je relativna atomska masa kadmija?
- 4.10.4. Stroncij se u prirodi pojavljuje kao smjesa četiriju izotopa:
  - $_{38}^{84}\text{Sr}$ :  $m_a(84\text{Sr}) = 83,913 \cdot m_u$ ,  $x(84\text{Sr}) = 0,0056\%$ ;
  - $_{38}^{86}\text{Sr}$ :  $m_a(86\text{Sr}) = 85,909 \cdot m_u$ ,  $x(86\text{Sr}) = 0,0986\%$ ;
  - $_{38}^{87}\text{Sr}$ :  $m_a(87\text{Sr}) = 86,909 \cdot m_u$ ,  $x(87\text{Sr}) = 0,0702\%$ ;
  - $_{38}^{88}\text{Sr}$ :  $m_a(88\text{Sr}) = 87,906 \cdot m_u$ ,  $x(88\text{Sr}) = 0,8256\%$ .
 Izračunajte relativnu atomsku masu stroncija.
- 4.10.5. Element galij, čija relativna atomska masa iznosi 69,72, smjesa je dvaju prirodnih izotopa:  $_{31}^{69}\text{Ga}$  i  $_{31}^{71}\text{Ga}$ . Točne mase atoma tih izotopa jesu  $68,93 \cdot m_u$  i  $70,93 \cdot m_u$ . Izračunajte množinske udjele obaju izotopa u smjesi.
- 4.10.6. Elementarno srebro je prirodna smjesa dvaju izotopa:
  - $_{47}^{107}\text{Ag}$ :  $m_a(107\text{Ag}) = 106,904 \cdot m_u$  množinski udio  $x(107\text{Ag}) = 0,5182$ ;
  - $_{47}^{109}\text{Ag}$ :  $m_a(109\text{Ag}) = 111,904 \cdot m_u$  množinski udio  $x(109\text{Ag}) = 0,4818$ .
 Relativna je atomska masa srebra  $A_r(\text{Ag}) = 107,868$ , kolika je relativna atomska masa izotopa  $_{47}^{109}\text{Ag}$ ?
- 4.10.7. Elementarni natrij kristalizira u prostorno centriranoj kocki. Najmanji razmak između susjednih atoma natrija iznosi  $3,71 \cdot 10^{-10}$  m. Relativna atomska masa natrija iznosi  $A_r(\text{Na}) = 22,9898$ . Kolika je gustoća natrija?
- 4.10.8. Izračunajte Avogadrovu konstantu polazeći od sljedećih podataka: Zlato kristalizira u plošno centriranoj kocki s duljinom brida  $a = 4,078 \cdot 10^{-10}$  m. Gustoća zlata iznosi  $\rho(\text{Au}) = 19,30 \text{ g cm}^{-3}$ , a relativna atomska masa  $A_r(\text{Au}) = 196,966$ .
- 4.10.9. Najmanja udaljenost između susjednih atoma u kristalnoj rešetki paladija iznosi  $2,75 \cdot 10^{-10}$  m. Paladij kristalizira u plošno centriranoj kocki. Izračunajte relativnu atomsku masu paladija ako mu je gustoća  $\rho = 12,0 \text{ g cm}^{-3}$ .

- 4.10.10. Rubidij kristalizira u prostorno centriranoj kocki s duljinom brida  $a = 5,71 \cdot 10^{-10}$  m. Gustoća rubidija iznosi  $\rho = 1,53$  g cm<sup>-3</sup>. Kolika je relativna atomska masa rubidija?

*Rješenja*

- 4.10.1.  $A_r(\text{Fe}) = 55,84$   
 4.10.2.  $A_r(\text{Ga}) = 69,72$   
 4.10.3.  $A_r(\text{Cd}) = 112,41$   
 4.10.4.  $A_r(\text{Sr}) = 87,62$   
 4.10.5.  $x(^{69}\text{Ga}) = 0,605$ ;  $x(^{71}\text{Ga}) = 0,395$   
 4.10.6.  $A_r(^{109}\text{Ag}) = 108,904$   
 4.10.7.  $\rho = 0,97$  g cm<sup>-3</sup>  
 4.10.8.  $L = 6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>  
 4.10.9.  $A_r(\text{Pd}) = 106,27$   
 4.10.10.  $A_r(\text{Rb}) = 85,8$

## PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

1	H	1.0079	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	He 1
IA	IIA	IIIA	IVA	VIA	VIIA	He 2															
1	Li	B	C	N	O	F	Ne 2														
2	Be	D	E	F	G	H															
3	Mg	I	II	III	IV	V															
4	K	II	III	IV	V	VI															
5	Rb	II	III	IV	V	VI															
6	Ca	II	III	IV	V	VI															
7	Fr	II	III	IV	V	VI															
s																				P	
																				d	

TABULICA 4-IV

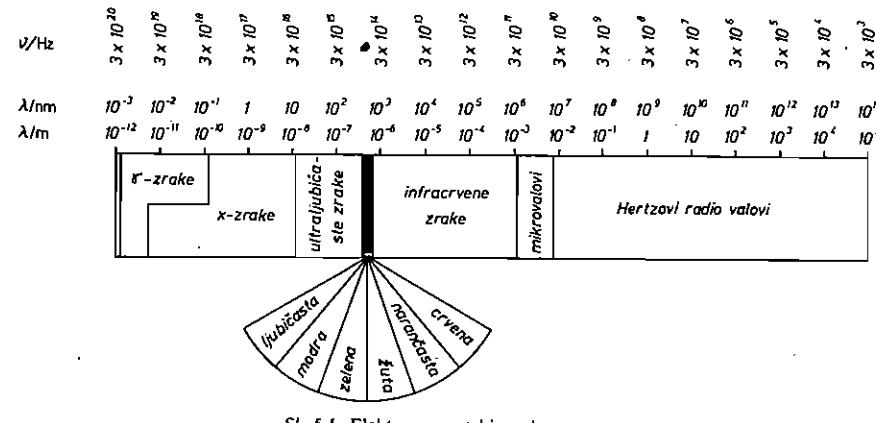
Napomena: brojevi u zagradama su maseni brojevi najstabilnijeg izotopa tog elementa. Relativne atomske mase date su do pet značajnih brojeva.

## ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA

### 5.1. EMISIJA I APSORPCIJA SVJETLOSTI

Kazali smo da su i rendgenske zrake i  $\gamma$ -zrake elektromagnetski valovi isto kao i vidljiva (bijela) svjetlost. No, dok je duljina valova *vidljive svjetlosti* 400–800 nm, dotle je od rendgenskih zraka 0,01–1 nm a  $\gamma$ -zraka 0,001–0,1 nm. Osim tih vrsta zraka fizičari su našli i zrake s drugim duljinama valova. Kako je poznato iz fizike, vidljivu svjetlost možemo rastaviti na svjetla svih duljina valova od 400 do 800 nm staklenom prizmom ili optičkom rešetkom. Tako dobijemo *spektar* (lat. spectrum = slika) vidljive svjetlosti koji se sastoji od svjetlosti crvene, narančaste, žute, zelene, modre i ljubičaste boje, koje kontinuirano prelaze jedna u drugu. Uzmemo li prizmu od kremena, možemo dobiti i spektar zraka manje valne duljine, sve do 200 nm. Zrake te valne duljine nazivamo *ultraljubičastim* ili *ultravioletnim* zrakama a njihovo spektralno područje ultraljubičastim ili ultravioletnim područjem. S prizmom od kamene soli ( $\text{NaCl}$ ) i nekih drugih tvari možemo dobiti i spektar zraka veće valne duljine od 800 nm, čak preko  $10^5$  nm. Te zrake nazivamo *infracrvenim* zrakama, a njihovo spektralno područje infracrvenim područjem. Još veće duljine valova imaju *toplinske zrake* (do 0,1 cm), a zatim *radio-valovi*: mikro-valovi (0,1—10 cm), kratki valovi (1—100 m), srednji valovi (100—1 000 m) i dugi valovi (više od 1 000 m). Valne duljine svih navedenih valova čine tzv. *elektromagnetski spektar* prikazan na sl. 5.1.

Užarena čvrsta tijela i tekućine emitiraju zrake koje daju *kontinuirani spektar*, poput Sunčeva spektra, tj. zrake svih mogućih valnih duljina. Međutim, užareni plinovi (npr. utjecajem električnog luka ili električne iskre) daju *linijski spektar*, tj. emitiraju samo zrake određene valne duljine. Takav određen *emisijski linijski spektar* plinovitih tvari karakterističan je za dotični kemijski element, tako da na temelju emisijskih spektara možemo identificirati i odrediti elemente u analiziranom uzorku. Tu važnu metodu analitičke kemije nazivamo *spektralnom analizom*. Za nju je potrebna naprava *spektroskop*, odnosno spektrograf. Glavni je dio takve naprave prizma ili optička rešetka, koja zraku svjetlosti ispitivanog uzorka rastavi u njezin spektar. Spektroskop je pronašao 1859. njemački fizičar G. R. KIRCHHOFF, a već godinu dana nakon toga otkrio je spektroskopom



Sl. 5.1. Elektromagnetski spektar

njemački kemičar R. W. BUNSEN elemente rubidij i cezij. Naime, linjski spektar daju svi elementi kada tvari na visokoj temperaturi (obično na temperaturi električnog luka ili iskre) pretvorimo u užareno plinovito stanje.

Kirchhoff i Bunsen našli su i tzv. *apsorpcijske spekture*. Pustimo li, naime, kroz neku prozirnu tvar svjetlost svih boja (npr. Sunčevu ili lučnu svjetlost) i zatim prolaznu svjetlost rastavimo u spektar, dobijemo u kontinuiranom spektru, u točno određenim područjima uže ili šire crne crte. Drugim riječima, tvari apsorbiraju (ugase) točno određena spektralna područja, odnosno zrake točno određene valne duljine. I ovo svojstvo služi u analitičkoj kemiji za identificiranje i određivanje tvari, a postupak se naziva *apsorpcijska spektralna analiza*. Takvi apsorpcijski spektri već prema prirodi tvari, postoje u vrlo širokom spektralnom području, od ultraljubičastog preko vidljivog do infracrvenog. Apsorpcija u nevidljivom spektralnom području, infracrvenom i ultraljubičastom, osobito je važna za bezbojne prozirne tvari, koje su i bezbojne baš zato što propuštaju sav vidljiv dio spektra.

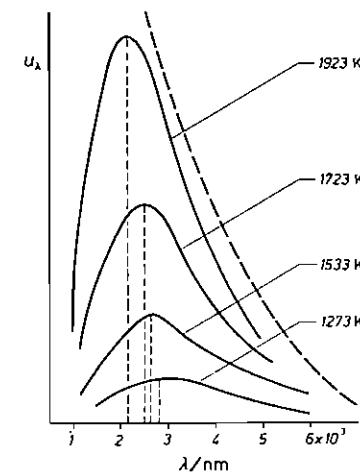
Kako su emisijski i apsorpcijski spektri strogo karakterizirani prirodom tvari koja ih daje, logički moramo zaključiti da im je izvor atom tvari. Drugim riječima, u atomima postoje strukturni dijelovi koji mogu emitirati i apsorbirati elektromagnetske valove. Dapače, Kirchhoff i Bunsen su ustanovili da plinovi apsorbiraju zrake iste valne duljine koje i emitiraju. Tu pojavu emisije i apsorpcije svjetlosti možemo usporediti s emisijom i apsorpcijom zvučnih valova glazbene viljuške. Glazbena viljuška titra i emitira valove zvuka, npr. utjecajem udarca. No, ona može zatitrati i utjecajem samih zvučnih valova, ako njihovi titraji odgovaraju mogućim titrajima viljuške (pojava rezonancije). U tom, dakle, slučaju glazbena viljuška prima, odnosno apsorbiše zvučne valove analogno apsorpciji zraka svjetlosti u plinovima. Prema tome, u užarenim plinovima, odnosno njihovim atomima, moraju postojati titrajni mehanizmi (tzv. oscilatori, rezonatori), koji mogu titrati samo s točno određenim brojem titraja. Međutim, u užarenim čvrstim i tekućim tvarima, koje daju kontinuirani spektar, morali bi postojati oscilatori sa svim mogućim brojem titraja.

## 5.2. Kvantna teorija

Otkrićem elektrona kao sastavnog dijela atoma bio je već potkraj 19. stoljeća riješen problem oscilatora u atomu. Nizozemski fizičar H. A. LORENTZ ustvrdio je da su elektroni u atomu oni koji emitiraju, odnosno apsorbiraju svjetlost. Postavivši svoju elektronsku teoriju, prorekao je utjecaj magnetskog i električnog polja na linije spektra analogno utjecaju tih polja na elektrone u katodnim zrakama. I stvarno, 1896. pronašao je njegov učenik P. ZEEMAN da se spektralna linija utjecajem magnetskog polja rastavlja u više linija, tzv. *Zeemanov efekt* (za to otkriće dobio je zajedno s Lorentzom Nobelovu nagradu 1902), dok je 1913. I. STARK (dobjitnik Nobelove nagrade za 1919) pronašao da se spektralne linije rastavljaju utjecajem električnog polja. Time je bilo nedvojbeno dokazano da emisijski linijski spektar ovisi o elektronskoj strukturi atoma, jer su elektroni uzročnici spektra. Ostalo je, međutim, otvoreno pitanje, zašto atomi pojedinih elemenata emitiraju, odnosno apsorbiraju zrake baš točno određenih valnih duljina. To pitanje rješila su, kako ćemo vidjeti, tri genijalna fizičara Max Planck, Albert Einstein i Niels Bohr.

## 5.2. KVANTNA TEORIJA

Kazali smo da užarena, čvrsta tijela emitiraju kontinuirani spektar. Međutim, intenzitet svih boja u spektru nije isti i intenzitet određene boje ovisi o temperaturi užarenog čvrstog tijela. Znamo, naime, da zagrijavanjem tijelo postaje najprije tamnocrveno, nakon toga žuto-crveno, pa zatim žuto i bijelo usijano. Dakle, s porastom temperature tijela pomiče se intenzitet boja zračenja prema kraćim valnim duljinama. Njemački fizičar M. PLANCK objavio je rezultate mjerjenja bolometrom, koji su pokazali kako je razdijeljena gustoća energije zračenja po intervalu valne duljine ( $u_\lambda$ ) uzduž kontinuiranog spektra i kako se mijenja ta raspodjela s temperaturom tijela koje zrači. Kada je eksperimentalne podatke stavio u koordinatni sustav, dobio je *krivulje zračenja* (sl. 5.2). S porastom temperature tijela raste gustoća energije zračenja i maksimum zračenja (tj. maksimum krivulje) pomiče se prema kraćim valnim duljinama.



Sl. 5.2. Planckove krivulje zračenja

Takva raspodjela energije u kontinuiranom spektru bila je u suprotnosti s kinetičkom teorijom topline. Naime, emisija i apsorpcija svjetlosti užarenog čvrstog tijela uvjetovana je emisijom i apsorpcijom svjetlosti vibrirajućih molekula ili atoma u užaremnom tijelu. Jedna od osnovnih postavki teorije bila je da svaka molekula ili atom može primiti ili dati bilo koju količinu energije, jer se ova uvijek ravnomjerno podijeli na sve moguće brojeve titraja, odnosno sve

mogućnosti kretanja molekula ili atoma. Izračuna li se iz Maxwellove jednadžbe teoretska krivulja zračenja (što su prvi učinili Rayleigh i Jeans), dobije se (za određenu temperaturu) da bi energija zračenja u kontinuiranom spektru morala stalno rasti (proporcionalno kvadratu broja titraja!) prema kraćim valnim duljinama u beskonačnost (sl. 5.2, crtkana krivulja). To je nemoguće, jer bi ukupna energija zračenja bila neizmjerna. Međutim, gustoća energije zračenja postiže pri određenoj valnoj duljini maksimum, a nakon toga naglo opada prema većim i manjim valnim duljinama. Znači, energija se ne podijeli ravnomjerno na sve moguće brojeve titraja. Ona iščezava prema niskim, a pogotovo naglo prema visokim brojevima titraja.

Postojanje maksimuma na krivulji zračenja pri određenoj valnoj duljini pokazuje, da određenoj valnoj duljini odgovara određena količina energije. Kako maksimumi rastu s opadanjem valne duljine ( $\lambda$ ), odnosno s porastom broja titraja ( $v = c/\lambda$ ) zračenja, to je količina energije zračenja proporcionalna broju titraja.

Da rastumači to neslaganje između teorije i eksperimenta, Planck je 1901. godine odbacio postavku kinetičke teorije topline o kontinuiranoj raspodjeli energije, odnosno odbacio je postavku o kontinuiranoj emisiji i apsorpciji bilo koje količine energije od atoma i postavio je *kvantnu teoriju diskontinuiranosti energije*: Užareno tijelo ne može emitirati ili apsorbirati energiju zračenja određene valne duljine u bilo kako malim količinama, već može emitirati ili apsorbirati samo višekratnik od određenog najmanjeg kvantuma energije zračenja, koji je za svaki broj titraja u sekundi  $v$  različit i njemu proporcionalan. Taj najmanji *quantum energije — atom energije* — dat je *Planckovom jednadžbom*:

$$E = h v. \quad (5-1)$$

U toj je jednadžbi  $E$  energija kvanta zračenja s brojem titraja  $v$ , koja se emitira ili apsorbira, a  $h$  je konstanta proporcionalnosti. Ta konstanta  $h$  naziva se *Planckovom konstantom* (ili *Planckovim kvantom djelovanja*) i jedna je od temeljnih prirodnih konstanti. Njezina je vrijednost:

$$h = (6,626\,176 \pm 0,000\,036) \cdot 10^{-34} \text{ Js.}$$

Dimenzija konstante  $h$  proizlazi iz jednadžbe (5-1), jer je  $[h] = [E]/[v] = \text{J/s}^{-1} = \text{Js}$ . Dakle, energija koju može zračiti ili apsorbirati neko tijelo jednaka je:

$$E = n h v, \quad (5-2)$$

gdje je  $n$  cijeli broj ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), tj. broj atoma, molekula ili tzv. *oscilatora*.

Kako je broj titraja obrnuto proporcionalan duljini vala ( $v = c/\lambda$ ), to iz Planckove jednadžbe zračenja (5-1) vidimo da se kratkovalno zračenje sastoji od velikih kvanta (»atoma«) energije, dok se zračenje dugih valova sastoji od malih kvanta (»atoma«) energije. Za otkriće energije kvanta dobio je M. Planck Nobelovu nagradu za fiziku 1918. godine.

Na primjer, izračunajmo kolika je energija jednog kvanta svjetlosti duljine vala 650 nm. Iz odnosa  $v = c/\lambda$  dobijemo:

$$v = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{650 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 4,62 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}.$$

Odatle je energija svjetlosnog kvanta:

$$E = h v = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 4,62 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3,06 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

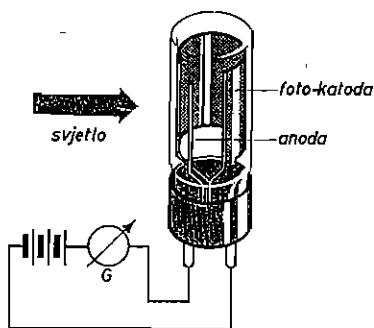
### 5.3. FOTOELEKTRIČNI EFEKT I KVANT SVJETLOSTI ILI FOTON

Nekoliko godina prije otkrića Planckove kvantne teorije otkrivena je još jedna važna pojava, tzv. fotoelektrični efekt, koji je pokazao da elektroni u tvarima apsorbiraju energiju zračenja u kvantima svjetlosti i s primljrenom energijom mogu se osloboditi iz zračene tvari. Energija oslobodenih elektrona proporcionalna je broju titraja svjetlosti, te je opet  $E = h v$ .

Godine 1887. otkrio je HERTZ a 1888. HALLWACHS da metal na koji padaju ultraljubičaste zrake emitira sa svoje površine negativne električne naboje. Godine 1898. ustanovio je J. J. THOMSON da su ti negativni naboje elektroni. Kasnije je pronađeno da se jednakom vladaju i rendgenske zrake. To emitiranje elektrona s površine metala utjecajem ultraljubičastih i rendgenskih zraka nazvano je *fotoelektričnim efektom*, a oslobođeni elektroni *fotoelektronima*, iako se ne razlikuju od drugih elektrona.

Fotoelektrični efekt možemo pokazati ovim jednostavnim pukusom: Na kuglu elektroskopa pričvrstimo pločicu einka i rasvijetlimo je ultraljubičastom svjetlošću (iz živine svjetiljke). Listići elektroskopa se razmaknu, tj. elektroskop se nabije. Primaknemo li kuglu elektroskopa + elektricitetom nabijeni stakleni štap, listići se jače šire, što je znak da je utjecajem ultraljubičaste svjetlosti elektroskop nabijen + elektricitetom. Prema tome, utjecajem ultraljubičaste svjetlosti cinkova je pločica emitirala elektrone i tako je sebe i elektroskop nabila + elektricitetom. Nabijemo li sada elektroskop — nabojem i rasvijetlimo ultraljubičastom svjetlošću, razmaknuti listići se skupe, što je znak da je cinkova pločica emitirala — elektricitet, tj. elektrone. Nabijemo li konačno elektroskop + nabojem i zatim rasvijetlimo ultraljubičastom svjetlošću, razmaknuti listići se još jače razmaknu. To je znak da se ne emitira + elektricitet, već baš elektroni.

Dalnjim ispitivanjima nadeno je da je za izazivanje fotoelektričnog efekta na određenom metalu potrebna svjetlost manje od određene maksimalne duljine vala, odnosno određene minimalne frekvencije,  $v$ . Tako fotoelektrični efekt kod cinka možemo izazvati samo svjetlošću duljine vala manje od 350 nm, tj. ultraljubičastom svjetlošću. Međutim, kod alkalijskih kovina dobijemo fotoelektrični efekt i vidljivom svjetlošću. Tako natrij emitira elektrone sa svjetlošću kojoj je duljina vala 650 nm i kraća. Maksimalna duljina vala, koja još izaziva fotoelektrični efekt, naziva se *fotoelektričnim pragom*. Svaka tvar ima određen fotoelektrični prag ili tzv. *radnu funkciju*.



Sl. 5.3. Fotoelektrični članak

rad da bi došli od emitirajuće elektrode na elektrodu koja ih skuplja, to će prestati struja elektrona kada je valna duljina upadne svjetlosti blizu fotoelektričnog praga. Međutim će struja elektrona i dalje trajati ako je valna duljina upadne svjetlosti kraća od fotoelektričnog praga. No, povisimo li dovoljno negativan potencijal skupljajuće elektrode, možemo zaustaviti struju elektrona koja je izazvana svjetlošću bilo koje valne duljine. Neka je taj negativni potencijal  $U$ . Produkt od potencijalne razlike  $U$  i naboja elektrona  $e$  jest rad koji elektron mora obaviti protiv električnog polja da bi stigao na anodu. Taj rad  $Ue$  jednak je kinetičkoj energiji elektrona  $mv^2/2$  kada je  $U$  toliki da upravo prestaje struja elektrona:

$$eU = \frac{mv^2}{2}. \quad (5-3)$$

Da rastumači fotoelektrički efekt, A. EINSTEIN je 1905. postavio teoriju da se svjetlost, koja pada na metalnu ploču fotočelije, sastoji od kvanta svjetlosti energije  $hv$ . Kvante svjetlosti ili *atome svjetlosti* nazvao je 1926. američki kemičar G. N. LEWIS *fotonima* (oznaka  $\gamma$ ). Metal apsorbira svjetlost i cijela energija jednog fotona pretvara se u energiju fotoelektrona. Jedan dio te energije elektron upotrijebi da izđe izmeta. To je *energija izlaženja*  $E_i$  (ili izlazni rad elektrona). Preostali dio energije ostaje kao kinetička energija fotoelektrona  $mv^2/2$ . Prema tome, energija fotona  $hv$  jednak je zbroju energije izlaženja  $E_i$  i kinetičke energije  $mv^2/2$ , tj.

$$hv = E_i + \frac{mv^2}{2}. \quad (5-4)$$

To je *Einsteinova fotoelektrična jednadžba*.

Kako je  $mv^2/2 = eU$ , gdje je  $U$  potencijalna razlika potrebna da zaustavi struju fotoelektrona, to je u tom slučaju:

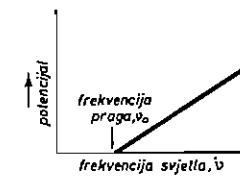
$$eU = hv - E_i$$

ili

$$U = \frac{hv}{e} - \frac{E_i}{e}.$$

Dakle, potencijalna razlika, potrebna da se zaustavi struja fotoelektrona upravno je razmjerna frekvenciji upadne svjetlosti. Drugim riječima, između tih dviju veličina postoji linearни odnos, što se vidi iz dijagrama kada u koordinatni sustav stavimo frekvenciju kao apscisu, a potencijalnu razliku kao ordinatu (sl. 5.4). Frekvencija  $v_0$ , koja odgovara potencijalu nula, jest frekvencija fotoelektričnog praga, odnosno frekvencija fotona kojemu je energija jednaka energiji izlaženja (tj.  $hv_0 = E_i$ ). To je, dakle, točka u kojoj linija siječe os apscise (jer je u tom slučaju  $U = 0$ ). Iz nagiba pravca u dijagramu dobijemo, kako izlazi iz spomenute jednadžbe, odnos  $h/e$ . Iz tog odnosa mogao je Millikan 1912. izračunati vrlo točnu vrijednost Planckove konstante  $h$  iz eksperimentalno dobivene vrijednosti za naboja elektrona  $e$ . Time je bila ujedno potvrđena vrijednost Einsteinove fotoelektrične jednadžbe i Einstein je primio Nobelovu nagradu za 1921. godinu.

Izračunajmo sada koji je potencijal potreban da se zaustavi struja elektrona u fotoelektričnom članku s metalnim natrijem na koji pada svjetlost valne duljine 325 nm.



Sl. 5.4. Odnos između frekvencije svjetlosti i energije fotoelektrona

Duljini vala 325 nm odgovara frekvencija:

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{325 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 9,23 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1},$$

što odgovara energiji fotona:

$$E = hv = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 9,23 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 6,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Od te energije moramo odbiti iznos potreban da se elektroni oslobode iz atoma natrija kojemu je fotoelektrični prag  $\lambda = 650$  nm. Toj valnoj duljini odgovara energija fotona od  $3,06 \cdot 10^{-19}$  J (v. str. 125). Dakle, kinetička energija fotoelektrona iznosi  $6,12 \cdot 10^{-19} \text{ J} - 3,06 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,06 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Hoćemo li elektrone te kinetičke energije zaustaviti u električnom polju, mora biti električna energija polja:

$$eU = 3,06 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Odatle je potreban potencijal:

$$U = \frac{3,06 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ As}} = 1,91 \text{ J/As} = 1,91 \text{ V},$$

jer je definicija jedinice električnog potencijala J/As ili J/C (v. tablicu 1-I).

#### 5.4. NASTAJANJE RENDGENSKIH ZRAKA

Kazali smo da rendgenske zrake nastaju na antikatodi (sl. 3.16) kada na nju udare elektroni s katode, koji su nastali utjecajem visokog napona. Zbog visokog napona,  $U$ , postoji vrlo jako električno polje koje daje elektronima veliku brzinu, tj. kinetičku energiju elektrona,  $mv^2/2$ , jednaka je električnoj energiji,  $eU$  (jednadžba (5-3)). Zaustave li se ti brzi elektroni na antikatodi, pretvaraju svoju kinetičku energiju,  $mv^2/2 = eU$ , u energiju zračenja  $hv$ . Tada je frekvencija zračenja:

$$\nu = \frac{eU}{h}. \quad (5-5)$$

Ako rendgenska cijev radi s naponom od 50 000 volta ( $= 5 \cdot 10^4 \text{ J A}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), onda je frekvencija nastalog zračenja:

$$\nu = \frac{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 5 \cdot 10^4 \text{ J A}^{-1} \text{ s}^{-1}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} = 1,21 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1},$$

pa je valna duljina zračenja:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,21 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}} = 2,48 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$$

što odgovara najkraćoj valnoj duljini rendgenske zrake za taj slučaj.

Energija se vrlo često daje u tzv. *elektron-voltima* ili skraćeno e-voltima ili eV. Jedan je elektron-volt ili  $1 \text{ eV}$  ona energija koju ima elektron kada je ubrzan potencijalnom razlikom od 1 volt:

$$1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ J C}^{-1} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

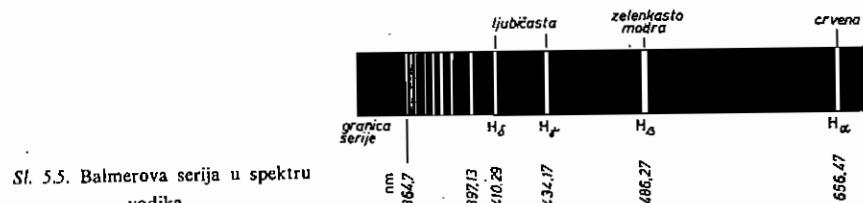
Lako možemo izračunati da toj energiji odgovara zračenje valne duljine 1 239,6 nm tj. u infrarvenom spektralnom području.

#### 5.5. KVANTNA TEORIJA STRUKTURE ATOMA. BOHROV MODEL ATOMA

Kvantna teorija i odnos između energije zračenja i energije elektrona omogućili su danskom fizičaru NIELSU BOHRU, da 1913. riješi pitanje linijskih spektara, odnosno elektronske strukture atoma. Bilo je, naime, očito da Rutherfordov model atoma ne može riješiti problem linijskih spektara. Promotrimo najjednostavniji atom – atom vodika – koji se sastoji od protona (naboja  $+e$ ) i elektrona (naboja  $-e$ ). Prema Rutherfordov elektron kruži oko jezgre analogno kruženju Zemlje oko Sunca po Newtonovu zakonu gibanja. Veličina putanje

#### 5.5. Kvantna teorija strukture atoma

elektrona, koja je obično kružnica, ovisi o energiji elektrona, a može biti bilo koje veličine. Elektron koji kruži morao bi prema elektromagnetskoj teoriji proizvesti elektromagnetsko zračenje (analogno nastajanju radio-valova kruženjem elektrona u krugu antene), tj. svjetlost one frekvencije kakva je frekvencija okretanja elektrona oko jezgre u atomu. Međutim, zbog stalnog zračenja energije brzina okretanja elektrona morala bi se vremenski smanjivati, njegova putanja morala bi se sve više približavati jezgri, a zbog toga bi frekvencija njegova okretanja oko jezgre morala biti sve veća i veća. To pak znači da bi vodikov atom morao dati spektar od svih valnih duljina svjetlosti, tj. kontinuiran spektar. Štoviše, na kraju krajeva elektron bi morao pasti u jezgru, što bi dovelo do uništenja atoma. No, pokusi su pokazali baš obratno, tj. da je vodikov spektar linijski spektar (sl. 5.5.) i da je vodikov atom stabilan.



Sl. 5.5. Balmerova serija u spektru vodika

Bohr je riješio taj problem primjenom Planckove kvantne teorije, odnosno Einsteinove teorije fotoelektričnog efekta. Svjetlost frekvencije  $v$  može neka tvar emitirati ili apsorbirati samo u kvantima energije  $hv$ . Dakle, vodikov atom čiji elektron kruži na određenoj putanji oko jezgre može emitirati kvant svjetlosti  $hv$  samo kada elektron skoči na određenu putanju bliže jezgri na kojoj ima manju energiju, i to manju upravo za energiju zračenja  $hv$ . Prema tome, Bohr pretpostavlja da vodikov atom može postojati u određenim stanjima, tzv. *stacionarnim stanjima*, a da ne emitira energiju — *privi Bohrov postulat*. Drugim riječima, elektron se može okretati oko jezgre u određenim putanjama, tzv. *dopuštenim putanjama*, a da ne emitira energiju. Najmanja od tih putanja odgovara *osnovnom stanju* ili *normalnom stanju* atoma, u kojem atom ima najmanju moguću energiju. To je, dakle, *najstabilnije stanje* atoma. Dovedemo li atomu izvana energiju, tako da prijeđe (za  $10^{-13} \text{ s}$ ) u stanje s više energije relativno prema normalnom stanju, kažemo da se atom nalazi u *pobudenom stanju*. Elektron u pobudjenom stanju atoma mora prijeći na jednu od udaljenijih putanja koja odgovara energijskom stanju atoma. Drugim riječima elektron prelazi na viši *energijski nivo*. Ako je energija elektrona u nižem energijskom nivou bila  $E_1$ , a u višem energijskom nivou  $E_2$ , onda je primljena odnosno *apsorbirana* količina energije određena ovom jednadžbom:

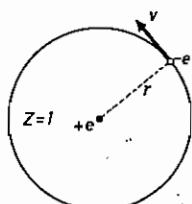
$$E_2 - E_1 = hv. \quad (5-6)$$

Ta se jednadžba naziva *Bohrovim pravilom frekvencije*. Međutim, elektron se nalazi veoma kratko u višem energijskom nivou, samo otprilike  $10^{-8} \text{ s}$ . Elektron skače natrag iz višeg energijskog nivoa u niži i pri tom oslobada, odnosno *emitira* količinu energije odredenu jednadžbom (5-6). Prema tome, apsorpcija i emisija energije od atoma zbiva se samo prilikom skoka elektrona s jedne dopuštene putanje na drugu

– drugi Bohrov postulat. Pri tom atom apsorbira ili emitira kvant energije zračenja ili foton, kojemu je frekvencija određena Bohrovim pravilom frekvencije:

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

Nađeno je da taj odnos vrijedi za emisiju i apsorpciju svjetlosti bilo kakvog atoma, molekule i čak kompleksnijih sistema.



Sl. 5.6. Kruženje elektrona oko atomske jezgre

Bohr je zatim izračunao radijus putanja, brzinu kruženja elektrona i energiju stacionarnih stanja vodikova atoma pretpostavivši da su putanje elektrona kružnice – *orbite*. Sila koja djeluje na elektron da se okreće oko jezgre, tj. centripetalna sila privlačenja,  $F$ , jednaka je prema Newtonovu zakonu gibanja umnošku mase elektrona,  $m$ , i akceleracije, koja je pri kružnom gibanju jednaka  $v^2/r$  (sl. 5.6):

$$F = -\frac{mv^2}{r},$$

gdje negativni predznak označuje silu privlačenja. Ta sila mora biti jednaka Coulombovoj sili privlačenja između naboja jezgre  $+Ze$  i naboja elektrona  $-e$  te je prema jednadžbi (3-7):

$$F = -k \frac{Ze \cdot e}{r^2} = -\frac{kZe^2}{r^2}.$$

Dakle, imamo:

$$-\frac{mv^2}{r} = -\frac{kZe^2}{r^2}$$

ili

$$mv^2 = \frac{kZe^2}{r}. \quad (5-7)$$

Vidimo da nam ta jednadžba daje odnos između kinetičke i potencijalne energije elektrona, jer je možemo pisati:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{kZe^2}{r} \right), \quad (5-8)$$

gdje je na lijevoj strani jednadžbe kinetička energija,  $mv^2/2$ , a na desnoj strani polovica potencijalne energije,  $-kZe^2/r$ . Dakle, kinetička energija elektrona jednaka je polovici njegove potencijalne energije.

Bohr je dalje pretpostavio da je »djelovanje« elektrona na njegovoj kružnoj putanji – tj. umnožak od njegova impulsa  $mv$  i opsega kružne putanje  $2\pi r$  – cijelobrojni višekratnik  $n (= 1, 2, 3, \dots)$ . Planckova kvanta djelovanja,  $h$ :

$$mv \cdot 2\pi = nh.$$

Naime, po definiciji i dimenzijama djelovanje elektrona i Planckova konstanta su jednaki, što proizlazi iz gornjeg izraza:

$$[m][v][r] = \text{kg m s}^{-1} \text{m} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$$

$$[h] = \text{J s} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{s} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-1}.$$

Odosno, kutna je količina gibanja ili kutni zamah ili impulsni moment ili impuls putanje (ili vrtnje) elektrona:

$$mv \cdot r = \frac{nh}{2\pi}. \quad (5-9)$$

To je tzv. prvi Bohrov kvantni uvjet, a  $h/2\pi$  je Bohrova jedinica. Kvadriranjem dobijemo:

$$m^2 v^2 r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2}.$$

Kako je  $mv^2 = kZe^2/r$ , to je:

$$mrZe^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2}.$$

Iz jednadžbe proizlazi da se elektron može kretati samo po putanjama kojima je radijus određen sa:

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m Ze^2}. \quad (5-10)$$

Broj  $n$  nazvan je *glavnim kvantnim brojem* Bohrove putanje. Prema tome, radijusi Bohrova orbita rastu kao kvadrati kvantnih brojeva, tj. postoji odnos:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2.$$

Kod vodikova je atoma  $Z = 1$ , te su radijusi orbita određeni sa:

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 me^2 k}.$$

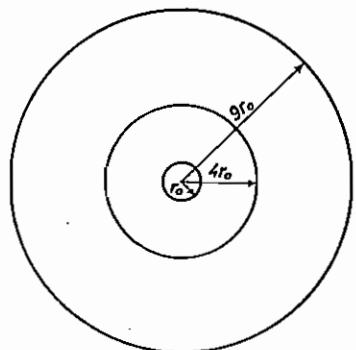
Odatle izlazi da je radijus Bohrove orbite za normalno stanje ( $n = 1$ ) vodikova atoma:

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2 k} = 5,29167 \cdot 10^{-11} \text{m} = 52,9167 \text{pm},$$

kada uvrstimo poznate vrijednosti za  $h$ ,  $m$ ,  $e$ , i  $k$ . Zapravo bismo morali uvrstiti umjesto  $m = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ , tzv. *reduciranu masu* elektrona  $9,104 \cdot 10^{-31}$

kg, što proizlazi iz činjenice da proton vodikova atoma ne miruje, već se okreće oko središta mase. Radijus je svake daljnje moguće orbite:

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



Sl. 5.7. Odnos radijusa Bohrovih orbita

Iz jednadžbe (5-9) i vrijednosti za radijus orbite dobijemo *brzinu okretanja elektrona* u Bohrovim orbitama u vodikovu atomu:

$$v = \frac{2\pi e^2 k}{nh} = \frac{2,18 \cdot 10^6}{n} \text{ m/s.}$$

Ukupna energija elektrona jednaka je zbroju kinetičke (okretanje elektrona oko jezgre) i potencijalne energije (udaljenost elektrona od jezgre):

$$E = \frac{mv^2}{2} + \left( -\frac{Ze^2 k}{r} \right). \quad (5-11)$$

Uvezši u obzir jednadžbu (5-8) izlazi:

$$E = \frac{Ze^2 k}{2r} - \frac{Ze^2 k}{r} = -\frac{Ze^2 k}{2r}.$$

Uvrstimo li u tu jednadžbu vrijednost za  $r$  iz jednadžbe (5-10), dobijemo energiju elektrona na pojedinim Bohrovim orbitama, tj. *energiju pojedinih stanja* elektrona u jednoelektronskom atomu (npr. H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>):

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4 k^2}{n^2 h^2}. \quad (5-12)$$

Vidimo da se energije pojedinih Bohrovih orbita odnose kao brojevi  $1/n^2$ . Najnižu energiju ima *atom vodika* ( $Z = 1$ ) u normalnom stanju ( $n = 1$ ):

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{h^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J.}$$

Znači da toliki pozitivni rad moramo obaviti da vodikovu atomu otrgnemo njegov jedini elektron. Kako pri tom preostaje vodikov ion, odnosno proton, nazivamo tu energiju *energijom ionizacije* vodika. Kako ćemo kasnije vidjeti, ta se energija može izmjeriti i iznosi:

$$13,60 \text{ eV} = 13,60 \text{ eV} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J.}$$

Takvo savršeno slaganje teorije i eksperimenta najbolji je dokaz vrijednosti teorije. Zato je N. Bohr dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1922. godine.

Nalazi li se elektron jednoelektronskog atoma u energijskom stanju kojemu odgovara kvantni broj  $n_2$  i prijede li u energijsko stanje kome odgovara manji kvantni broj  $n_1$ , zrači pri tom energiju prema jednadžbi (5-6) (*drugi Bohrov postulat*):

$$h\nu = E_2 - E_1 = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4 k^2}{n_2^2 h^2} + \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4 k^2}{n_1^2 h^2}.$$

*Frekvencija* je emitirane spektralne linije:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (5-13)$$

Ili, *valni broj* emitiranog fotona,  $1/\lambda (= \nu/c)$  jednak je:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2}{ch^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (5-14)$$

Za *vodikov atom* je  $Z = 1$ , i uvrstimo li numeričke vrijednosti za  $m$  (reducirana masa  $9,104 \cdot 10^{-31}$  kg),  $e$ ,  $k$ ,  $c$ , i  $h$ , valni je broj emitiranog fotona:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 78 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}. \quad (5-15)$$

Uvrstimo li, dakle, u tu jednadžbu za  $n$  cijelobrojne vrijednosti, dobijemo valne brojeve spektralnih linija vodika. Iz jednadžbe (5-15) proizlazi da se vodikov linijski spektar mora sastojati od *više serija linija* ako pretpostavimo da su mogući skokovi elektrona u bilo koji energetski nivo — *treći Bohrov postulat*. Tako skokom elektrona iz prvog pobuđenog stanja ( $n_2 = 2$ ) i iz svih viših pobuđenih stanja ( $n_2 = 3, 4, 5 \dots$ ) u normalno stanje ( $n_1 = 1$ ) nastaje serija linija valnih brojeva:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 78 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}, \quad n_2 = 2, 3, 4 \dots$$

Analognim skokom elektrona iz svih viših pobuđenih stanja ( $n_2 = 3, 4, 5 \dots$ ) u prvo pobuđeno stanje ( $n_1 = 2$ ) nastaje serija linija:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 78 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}, \quad n_2 = 3, 4, 5 \dots$$

Analogno je za daljnje tri serije linija:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}, n_2 = 4, 5, 6 \dots$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{16} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}, n_2 = 5, 6, 7 \dots$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{25} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}, n_2 = 6, 7, 8 \dots$$

Uvrstimo li u te izraze od  $1/\lambda$  za  $n_2$  odgovarajuću najmanju vrijednost, kao i najveću vrijednost ( $n_2 = \infty$ ), dobijemo *granice serije*. Tako za prve tri serije imamo ove granice:

$$\lambda = 121,6 \text{ do } 91,2 \text{ nm}$$

$$\lambda = 656,47 \text{ do } 364,7 \text{ nm}$$

$$\lambda = 1875,5 \text{ do } 820,6 \text{ nm.}$$

Vidimo da prva serija linija leži u krajnjem ultraljubičastom dijelu spektra, druga je serija linija u vidljivom dijelu spektra, a treća i daljnje serije u infracrvenom dijelu spektra.

Navedeni teoretski rezultati potpuno su u skladu sa stvarnim činjenicama. Naime, druga serija linija bila je poznata mnogo prije nego što je Bohr postavio svoju teoriju. Već je 1885. BALMER ustanovio da se ta serija može prikazati jednostavnom matematičkom formulom, potpuno analognom navedenoj formuli za drugu seriju linija:

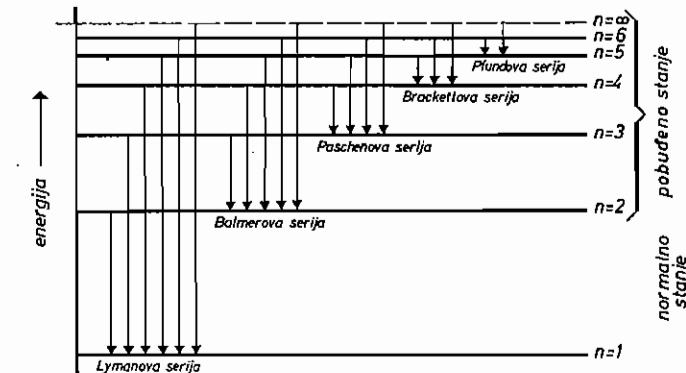
$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3, 4, 5 \dots,$$

gdje je  $R$  tzv. *Rydbergova konstanta*, za koju je nađeno da je jednaka  $1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ , što se izvrsno podudara s vrijednošću koja proizlazi iz Bohrove teorije (jednadžba 5-15). Treću seriju linija našao je već 1908. PASCHEN, a 1916. našao je LYMAN prvu seriju linija u krajnjem ultraljubičastom dijelu spektra. Kasnije su BRACKETT (1922) i PFUND (1924) našli četvrtu i petu seriju linija s potpunim slaganjem s teoretskim predviđanjem Bohra. Navedenih pet serija spektralnih linija vodika nazivamo imenima njihovih otkrivača.

Prema tome, *Lymanova serija* nastaje skokom elektrona iz viših energetskih nivoa u normalno stanje s kvantnim brojem  $n = 1$ , *Balmerova serija* skokom elektrona u energetski nivo s kvantnim brojem  $n = 2$ , *Paschenova serija* u nivo s kvantnim brojem  $n = 3$ . *Brackettova serija* u nivo s kvantnim brojem  $n = 4$  i *Pfundova serija* u nivo s kvantnim brojem  $n = 5$  itd. Shematski to možemo prikazati kao što se vidi na sl. 5.8.

Serijske spektralne linije imaju i spektri ostalih elemenata. Naravno da su ti spektri mnogo složeniji zbog većeg broja elektrona koji kruže oko jezgre. Postavlja se sada pitanje kakav je raspored elektrona oko jezgre. Nalaze li se svi elektroni u istom energijskom nivou kada je atom u normalnom stanju? I na to pitanje odgovorila je Bohrova teorija nadopunjena ostalim činjenicama koje su ustanovljene u idućih 12 godina.

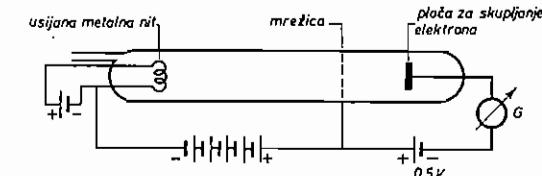
## 5.6. Energije pobudivanja i ionizacije



Sl. 5.8. Dijagram energetskih nivoa i spektralne serije vodika

## 5.6. ENERGIJE POBUĐIVANJA I IONIZACIJE

J. FRANCK i G. HERTZ (dubitnici Nobelove nagrade za fiziku 1925. godine) našli su u vremenu od 1914. do 1920. da vrlo brzi elektroni mogu promijeniti stanje atoma ili molekule od normalnog elektronskog stanja u pobuđeno elektronsko stanje, kada se međusobno sudare. Kod dovoljno velike kinetičke energije elektrona mogu oni čak izbiti iz atoma ili molekule elektron i tako ionizirati atom, odnosno molekulu.



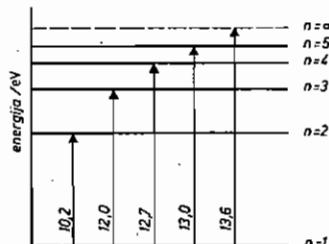
Sl. 5.9. Naprava za određivanje ionizacijske energije

Na sl. 5.9. prikazana je shema naprave za određivanje energije ionizacije. Usijana metalna nit emitira elektrone. Oni se ubrzavaju prema mrežici potencijalnom razlikom između negativno nabijene usijane niti i pozitivno nabijene mrežice. Mnogi elektroni prolaze kroz otvore mrežice i udaraju na sabirnu pločastu elektrodu, koja je negativno nabijena s obzirom na mrežicu. Taj prolazak elektrona kroz otvore mrežice, pa čak i nasuprot električnom polju koje vlada između mrežice i ploče, omogućen je kinetičkom energijom elektrona. Pa iako je prostor između usijane niti i mrežice ispunjen atomima ili molekulama plina, elektroni se mogu sudsuditi s njima a da pri tom ne izgube mnogo na energiji, jer je sudar elastičan.

Poraste li, međutim, ubrzavajući napon toliko da je kinetička energija elektrona veća od energije pobudivanja atoma ili molekule, elektron se sudara s atomom ili molekulom neelastično, jer im sada može predati kvant energije i

pretvara ih iz normalnog u pobuđeno stanje. Pri tom elektron smanjuje svoju primarnu kinetičku energiju za količinu energije jednaku energiji pobudivanja. Zbog smanjene kinetičke energije elektron više ne može svladati električno polje između mrežice i ploče, što se očituje u opadanju struje na galvanometru.

Kada se u cijevi nalazi vodik, struja otčitana na galvanometru raste tako dugo dok ubrzavajući napon ne dostigne 10,2 V. Pri tom naponu opada jakost struje jer je energija elektrona dovoljna da prevede normalan vodikov atom u prvo pobuđeno stanje, tj. iz stanja kvantnog broja  $n = 1$  u  $n = 2$ . Takvih promjena jakosti struje s dalnjim porastom ubrzavajućeg napona imamo više, od kojih svaki odgovara višem pobuđenom stanju (sl. 5.10). Napon od 10,2 V i



Sl. 5.10. Kritične i ionizacijska energija vodika

daljnji naponi nazivaju se kritičnim naponom ili *kritičnim potencijalom* za vodikov atom. Konačno, pri 13,60 V nastupa velika promjena jakosti struje. Taj kritični napon od 13,60 V odgovara energiji koja je potrebna da se elektron vodika potpuno izbaci iz atoma i tako nastane proton i oslobođen elektron. Zbog toga se napon od 13,60 V naziva *ionizacijskim potencijalom* vodikova atoma, a energija od 13,60 eV naziva se *energijom ionizacije* vodikova atoma. Prema tome, ionizacijska energija je energija koja je potrebna da se pojedinačnom atomu oduzme elektron (v. str. 163).

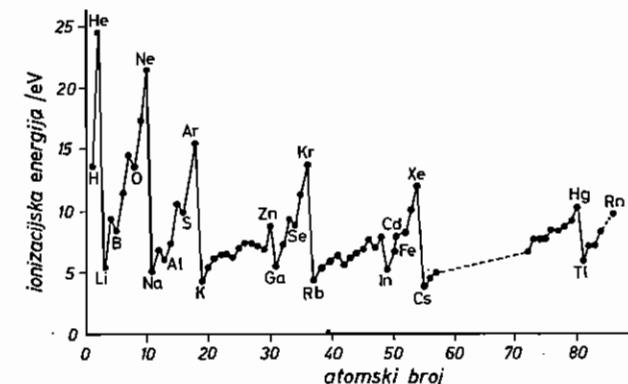
Tako su energije ionizacije ( $E_i$ ) za prvi elektron ( $E_{i,1}$ ) iz neutralnog atoma nekih elemenata (izražene u eV):

	H	He
	13,60	24,59
Li	9,32	Ne
5,39	8,30	21,57
Na	11,26	Ar
5,14	14,54	15,76
K	13,62	Kr
4,34	17,43	14,00
Rb		Xe
4,18		12,13
Cs		Rn
3,89		10,75

Vidimo da atomi elementarnih tvari s najjače izraženim metalnim karakterom imaju najmanju energiju ionizacije: Cs, Rb, K, Na i Li. Oni najlakše gube jedan od svojih elektrona. Osim toga, vidimo da se energija ionizacije smanjuje u istoj skupini periodnog sistema s porastom atomskog broja, odnosno s porastom volumena atoma. To znači da izbijeni elektron nije bio u velikom atomu tako jako vezan za jezgru kao u malom atomu. Očito je, dakle da se jedan od elektrona u

## 5.7. Spektar rendgenskih zraka

atomu alkalijskih kovina nalazi na višem energijskom nivou od ostalih elektrona i privlačna je sila jezgre na taj elektron to manja što je atom veći, tj. što je elektron dalje od jezgre. Nadalje, vidimo da energija ionizacije raste (iako ne



Sl. 5.11. Odnos prve ionizacijske energije i atomskog broja

sasvim pravilno) u istoj periodi i najveća je u atoma plemenitih plinova. To je razumljivo kada se uzme u obzir da s porastom atomskog broja raste naboј jezgre, a time i njegova privlačna sila. No to ujedno znači da se pridolazeći elektroni skupljaju u istoj Bohrovoj orbiti sve do atoma prvog plemenitog plina. Tek u slijedećem atomu alkalijskog metala naglo opada energija ionizacije, što znači da je pridošli elektron mnogo slabije vezan, tj. mora se nalaziti u novoj, većoj Bohrovoj orbiti. To se najbolje vidi na grafičkom prikazu odnosa energije ionizacije i atomskog broja, što je prikazano na sl. 5.11.

## 5.7. SPEKTAR RENDGENSKIH ZRAKA

Kazali smo da rendgenske zrake nastaju (sl. 3.16) kada brze katodne zrake padnu na metale (antikatodu). Naglo zakočeni u metalu, elektroni izazivaju emisiju elektromagnetskih valova, i to kontinuirano raspodijeljenih valnih duljina, kao i točno određenih valnih duljina. Drugim riječima, u kontinuiranom spektru nastaje i linijski spektar, koji je karakterističan za metal antikatode. Vidjeli smo da je Moseley ustanovio da je valna duljina tih karakterističnih linija obrnuto razmjerna kvadratu rednog broja elementa (jednadžba (3-15)):

$$\frac{1}{\lambda} = \text{konstanta} \cdot (Z - 1)^2.$$

Ukupna intenzivnost karakterističnih linija rendgenskih zraka vrlo je malena prema energiji kontinuiranog spektra. Kontinuirani spektar možemo protumačiti kao posljedicu kočenja elektrona u metalu antikatode, no karakteristične linije rendgenskih zraka ne mogu tako nastati. Njih mogu izazvati sudari brzih elektrona s elektronima u atomu. Kako su za izazivanje karakterističnih rendgen-

skih zraka potrebnii izvanredno brzi elektroni katodnih zraka, koji mogu pridjeti u dubinu atoma, očito je da karakteristične rendgenske zrake emitiraju elektroni iz dubine atoma. Osim toga je nađeno da se spektri rendgenskih zraka sastoje od više vrsta zraka, od kojih su one najprodornije, s kraćim valnim duljinama, nazvane *K-zrakama*, one s većim valnim duljinama *L-zrakama*, a one s još većim valnim duljinama *M-, N-, O-zrakama*, itd. Odmah vidimo analogiju s običnim spektralnim serijama. Zbog toga je njemački fizičar W. KOSSEL 1914. objasnio podrijetlo karakterističnih linija u spektru rendgenskih zraka na temelju Bohrove teorije.

Važni broj spektralnih linija dan je Bohrovom jednadžbom (5-14):

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Odmah vidimo da je  $1/\lambda$  upravno razmjerno  $Z^2$ , što je pokusom utvrdio Moseley. Tako je Kossel protumačio Bohrovom teorijom Moseleyev linearni zakon elemenata. Vrijednost Rydbergove konstante  $R$  ovisi o reduciranoj masi elektrona (v. str. 117). Kako s porastom mase atomske jezgre reducira se masa teži vrijednosti mase mirovanja elektrona ( $9,109\,534 \cdot 10^{-31}$  kg), to s porastom mase atoma *Rydbergova konstanta* teži vrijednosti  $R = (1,097\,373\,177 \cdot 10^7 \pm 0,000\,000\,083 \text{ m}^{-1})$  (tj. odnos se na beskrnjnu masu atomske jezgre).

No spektri rendgenskih zraka kažu nam i mnogo više. Valne duljine rendgenskih zraka vrlo su male, nekoliko tisuća puta manje od zraka vidljivog dijela spektra. Znači da su kvanti energije rendgenskih zraka mnogo veći od onih vidljivih zraka. Ovakve velike energije mogu se osloboditi u atomu kad uzmemo u obzir da su naboji atomske jezgre teških elemenata više desetaka puta veći od vodika, te su i energije njihovih elektrona tisuće puta veće. No ti elektroni moraju biti u energijskim nivoima sličnim vodikovim, jer i za njih vrijedi Bohrova teorija. Kako su elektroni raspoređeni u tim energijskim nivoima, također nam govore spektri rendgenskih zraka. Tako je nađeno da za *K-zraku* najveće valne duljine, tj. *K<sub>α</sub>-zraku* bilo kojeg elementa ( $Z > 10$ ) vrijedi ovaj odnos:

$$\frac{1}{\lambda} = (Z - 1)^2 R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right). \quad (5-16)$$

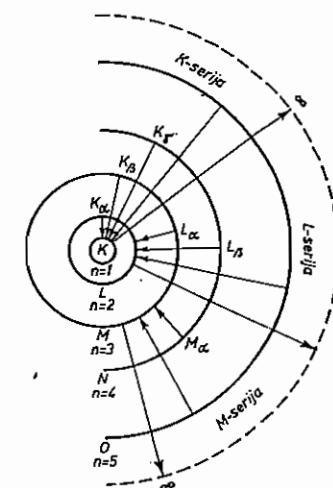
Dakle, *K<sub>α</sub>-zraka* nastaje skokom elektrona iz kvantnog stanja  $n_2 = 2$  u  $n_1 = 1$ , tj. u najniži energijski nivo. No, osim toga vidimo da cijeli naboje jezgre Ze pri tome ne utječe, već da je smanjen za jedinicu naboja. Očito je, dakle, da se u najnižem energijskom nivou nalazi još jedan elektron, koji djeluje odbijajuće na elektron koji skaće u taj nivo, tako da je privlačno djelovanje jezgre izraženo sa  $Ze - e = e(Z - 1)$ . Kažemo da je naboje jezgre »zasjenjen« prisutnošću drugog elektrona u najnižem energijskom nivou. Time je dokazano da se u prvom energijskom nivou bilo koje vrste atoma nalaze samo dva elektrona.

Analognim istraživanjem *L-zraka* ustvrđeno je da one nastaju skokom elektrona u drugi energijski nivo i da je naboje jezgre jače »zasjenjen«. Prema tome, u drugom energijskom nivou nalazi se više elektrona. Analogno *M-zrake* odgovaraju skoku elektrona u treći energijski nivo itd.

### 5.8. Sommerfeldovo poopćenje Bohrove teorije

Prema tome, spektri rendgenskih zraka nastaju izbijanjem elektrona iz raznih energijskih nivoa u atomu. S obzirom na naziv odgovarajućih nastalih rendgenskih zraka te energijske nivoe nazivamo *K-ljuskama*, *L-ljuskama*, *M-ljuskama*, *N-ljuskama*, *O-ljuskama* itd. Na »prazno« mjesto izbijenog elektrona može se vratiti sam taj elektron, ali može skočiti i elektron iz bilo kojeg energijskog nivoa. Skoči li u *K-ljusku* elektron iz *L-ljuske*, emitira se *K<sub>α</sub>-zraka*, iz *M-ljuske* *K<sub>β</sub>-zraka*, iz *N-ljuske* *K<sub>γ</sub>-zraka* itd. Skoči li u *L-ljusku* elektron iz *M-ljuske*, emitira se *L<sub>α</sub>-zraka*, iz *N-ljuske* *L<sub>β</sub>-zraka* itd. Shematski je to prikazano na sl. 5.12.

Sl. 5.12. Nastajanje rendgenskih spektara



Iz ovisnosti spektra rendgenskih zraka o atomskom broju elemenata možemo uočiti kod kojeg se elementa počinje izgrađivati nova ljska. Naime, *K<sub>α</sub>-zraka* može nastati samo ako postoji *L-ljuska*, a *L<sub>α</sub>-zraka* može nastati, ako postoji *M-ljuska*, itd.

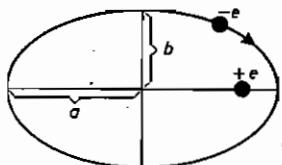
Prema tome, spektri rendgenskih zraka kao i energije ionizacije nedvosmisleno nam pokazuju da su elektroni raspoređeni u atomu u određene energijske nivoe. Broj elektrona u određenom nivou točno je određen. Kada se ispunji jedan nivo, stvara se novi nivo. Nova otkrića dala su podrobnu sliku rasporeda elektrona po pojedinim nivoima.

## 5.8. SOMMERFELDOVO POOPĆENJE BOHROVE TEORIJE

**5.8.1. Azimutski ili sporedni kvantni broj.** Spomenuli smo da je 1913. Stark ustanovio da se vodikove spektralne linije cijepaju u jakom električnom polju na više vrlo bliskih linija. Osim toga je nadeno da su vodikove spektralne linije dobivene spektroskopima velike moći rastavljanja (disperzije) zapravo niz vrlo bliskih linija koje se međusobno razlikuju po valnoj duljini za oko  $0,005 \text{ nm}$ . Te pojave *fine strukture spektra* nije mogla rastumačiti Bohrova teorija, po kojoj spektralna linija određene valne duljine odgovara točno određenom skoku elektrona iz jednog određenog kvantnog stanja u drugo. Pojava rasipavanja spektralne linije u niz vrlo bliskih finih linija zahtijeva da jednom te istom kvantnom stanju — određenom kvantnim brojem  $n$  — odgovara više energijskih stanja elektrona, koja se vrlo malo razlikuju.

Da rastumači spomenute pojave, njemački fizičar A. SOMMERFELD je 1915. poopćio Bohrovu teoriju primjenivši kvantnu teoriju na općenitije *eliptične putanje*. Sommerfeld je pretpostavio da se elektron okreće oko jezgre ne samo po kružnim već i po eliptičnim putanjama, analogno okretanju planeta oko

središta privlačenja (sl. 5.13). U tom slučaju putanja elektrona određena je velikom ( $a$ ) i malom ( $b$ ) poluosu elipse. Odmah vidimo da su Bohrove kružne putanje samo jedan poseban slučaj okretanja elektrona po eliptičnoj putanji kojoj je  $a = b$ .



Sl. 5.13. Eliptična putanja elektrona

Primjenivši kvantne uvjete na eliptične putanje, Sommerfeld je pokazao da je velika poluos  $a$  određena glavnim kvantnim brojem  $n$ , dok je mala poluos  $b$  dana odnosom:

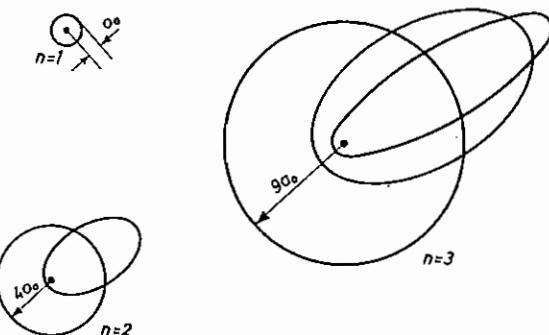
$$\frac{a}{b} = \frac{n}{k}, \quad (5-17)$$

gdje je  $k$  tzv. sporedni ili azimutski kvantni broj, koji ima sve cijelobrojne vrijednosti Bohrove jedinice ( $h/2\pi$ ), tj. od 1 do  $n$ . Dakle, za  $k = n$  je  $b = a$ , tj. elektron se kreće po kružnoj putanji; za  $k < n$  je  $b < a$ , tj. elektron se kreće po eliptičnoj putanji koja je to izduženija što je  $k$  manji u odnosu prema  $n$ . Dakle, oblik eliptične putanje dan je odnosom sporednog kvantnog broja  $k$  i glavnog kvantnog broja  $n$ .

Kako azimutski kvantni broj  $k$  može imati sve cijelobrojne vrijednosti od 1 do  $n$ , tj.  $k = 1, 2, 3, \dots, n$ , to jednom te istom kvantnom stanju uvijek odgovara jedna kružna putanja ( $k = n$ ) i  $n - 1$  eliptičnih putanja elektrona s istom velikom poluosom. Prema tome, kod  $n = 1$  može biti  $k = 1$ , tj. u prvom energijskom nivou ili K-ljusci postoji samo kružna putanja. Kod  $n = 2$  je  $k = 1$  i 2, tj. u drugom energijskom nivou ili L-ljusci postoji jedna eliptična ( $k = 1$ ) i jedna kružna putanja ( $k = 2$ ). Kod  $n = 3$  je  $k = 1, 2, 3$  te u M-ljusci postoje dvije eliptične ( $k = 1$  i 2) i jedna kružna putanja ( $k = 3$ ). Kod  $n = 4$  je  $k = 1, 2, 3$  i 4, pa u N-ljusci postoje tri eliptične ( $k = 1, 2$  i 3) i jedna kružna putanja ( $k = 4$ ) itd. Na sl. 5.14. shematski su prikazane kružne i eliptične putanje za prva tri energijska nivoa. Velika poluos  $a$  raste s kvadratom kvantnog broja, kako zahtijeva Bohrova teorija.

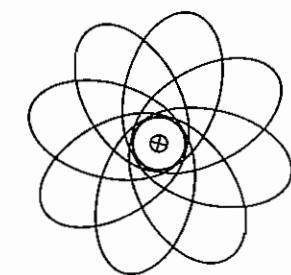
Sommersfeld je pokazao da je energija svih putanja određenog glavnoga kvantnog broja (tj. za određenu  $a$ ) u vodikovu atomu jednaka, jer je ovdje konstantna jakost polja jezgre na prisutan jedan elektron. Naravno, kinetička i potencijalna energija elektrona mijenja se na eliptičnoj stazi, jer prva raste s porastom brzine ( $E_k = mv^2/2$ ), a druga s udaljenošću elektrona od jezgre ( $E_p = -Ze^2/r$ ), tj. prilikom približavanja elektrona jezgri  $E_p$  opada, a  $E_k$  raste i u perihelu je najveća (jer je i brzina najveća), dok je pri udaljavanju od jezgre obratno. Tako je zbroj kinetičke i potencijalne energije, tj. ukupna energija elektrona, stalna za određeni glavni kvantni broj. Dakle, energija elektrona i u Bohr-Sommerfeldovu modelu dana je jednadžbom (5-12), ali isti energijski nivo može imati više orbita. Zbog toga takva stanja elektrona koja pripadaju istom glavnom energijskom nivou nazivamo energijskim podnivoima ili podljuskama. Me-

### 5.8. Sommerfeldovo popuštanje Bohrove teorije



Sl. 5.14. Bohr-Sommerfeldove orbite u vodikovu atomu

đutim, kako se prema Einsteinovoj teoriji relativnosti s promjenom brzine mijenja i masa elektrona (kad brzina raste i masa raste), dolazi do vrlo male razlike u energiji tih raznih eliptičnih putanja unutar istog kvantnog stanja. Ta vrlo mala razlika u energiji očituje se u spektru tako da je određena spektralna linija zapravo niz vrlo bliskih finih linija. Osim toga, promjena u brzini i masi elektrona djeluje na položaj velike poluosu u prostoru, te elektron na svojoj putanji oko jezgre nema stalnu orientaciju u prostoru i opisuje tzv. rozetu (sl. 5.15).



Sl. 5.15. Elektronova putanja u obliku rozete

Međutim drugačija je situacija kod atoma s više elektronskih ljuski. Kod njih kružna i eliptične putanje jedne te iste elektronske ljuske (energijskog nivoa) nemaju istu energiju. Razlozi su ovi: Na svom putu po eliptičnoj orbiti elektron periodički ulazi u unutrašnje ljuske i u perihelu se jako približi jezgri (sl. 5.14). Jakost polja jezgre koje djeluje na taj elektron u tom je slučaju velika, jer naboje jezgre nije zasjenjen (kompenziran) elektronima u vanjskim ljuskama. Time je smanjena potencijalna energija elektrona. Zbog toga je energija elektrona na takvoj eliptičnoj putanji manja nego na kružnoj putanji, gdje je jakost polja jezgre stalna. Drugim riječima, energija elektrona unutar jedne te iste elektronske ljuske ovisi o izduženosti njegove eliptične putanje, tj. o azimutskom kvantnom broju  $k$ . Takvo prodiranje elektrona po eliptičnoj putanji u unutrašnje elektronske ljuske shematski prikazuje sl. 5.16.

Prema tome, najnižu energiju unutar određene elektronske ljuske ima elektron, koji se kreće po najizduženijoj elipsi, tj. kojemu je kvantni broj  $k = 1$ . Energijski podnivo tih najizduženijih elipsa označuju se i slovom s. Analogno tome energijski podnivoi, koji odgovaraju  $k = 2$ , označuju se i slovom p. Oni s  $k = 3$  označuju se slovom d, a oni s  $k = 4$  slovom f, itd. Te su oznake uzete



Sl. 5.16. Putanja elektrona koji prodire u unutrašnje elektronske ljsuske atoma

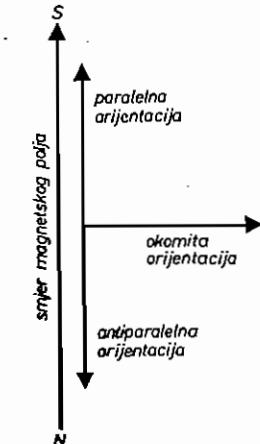
od već prije upotrebljavanih oznaka spektralnih serija i znače: s = sharp = oštara, p = principal = glavna, d = diffuse = rastegnuta, f = fundamental = osnovna. Dakle, unutar elektronskih ljski određenih glavnim kvantnim brojem  $n$  postoje energijski podnivoi s, p, d, f itd., kojima je broj za određenu ljsku jednak glavnom kvantnom broju (jer je  $k = 1, 2, 3, \dots, n$ ). Prema tome, energijski podnivo unutar određenoga glavnog energijskog nivoa određen je glavnim kvantnim brojem  $n$  i azimutskim kvantnim brojem  $k$ , odnosno oznakom s, p, d, f. Tako energijski podnivo 4. elektronske ljske ( $n = 4$ ) sa azimutskim kvantnim brojem  $k = 3$  ima oznaku 4d.

Iz Bohr-Sommerfeldove teorije izlazi dalje da maksimalnu energiju unutar pojedine elektronske ljske imaju podnivoi 1s, 2p, 3d, 4f itd., jer odgovaraju kružnim putanjama elektrona. Analogno, podnivoi 2s, 3s, 4s, 5s itd. imaju unutar svojih odgovarajućih ljski najnižu energiju jer odgovaraju najizduženijim eliptičnim putanjama elektrona. Odatle pak izlazi da elektron u podnivou 4s može imati — a i ima, kako ćemo kasnije vidjeti — manju energiju nego u 3d podnivou, iako ovaj posljednji pripada energijski nižoj M-ljski. No, već elektron u 4p podnivou ima veću energiju nego u 3d podnivou. Iz istog razloga ima elektron u 5p i 6p podnivoima nižu energiju nego u odgovarajućim prethodnim 4f i 5f podnivoima. Ta je činjenica najvažnija, kako ćemo kasnije vidjeti, za gradnju periodnog sistema elemenata, te se i u tom vidi veliko značenje Bohr-Sommerfeldove teorije za elektronsku strukturu atoma.

**5.8.2. Magnetski kvantni broj.** Rekli smo da je 1896. Zeeman pronašao da se spektralne linije pod utjecajem jakoga magnetskog polja rastavljaju na više linija. Uzrok je toj pojavi u magnetskom polju, odnosno magnetskom momentu koji nastaje vrtnjom elektrona oko jezgre. Pri toj vrtnji elektrona, tj. negativnom električnom naboju, djeluje elektron kao magnet, analogno svakom zatvorenom krugu električne struje. Nastali magnetski moment mora biti prema kvantnoj teoriji cijelobrojan ( $1, 2, 3, \dots$ ) umnožak elementarnog magnetskog momenta, tzv. *Bohrova magnetona* ( $\mu_B = eh/4\pi m_e$ ), koji iznosi  $9,274\,078 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$  ( $\text{T}$  je jedinica gustoće magnetskog toka »tesla« definirana s  $\text{kg s}^{-2} \text{ A}^{-1}$ ) ili  $9,274\,078 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$ . Eksperimentalno je stvarno utvrđeno da atomi posjeduju magnetske momente te veličine.

Iz kvantnih uvjeta izlazi da magnetskom momentu pripada *magnetski kvantni broj*,  $m$ . On pokazuje položaj magnetskih momenata dogovarajućih orbita elektrona u prostoru (kojih je broj jednak  $k$ ) s obzirom na smjer nekoga vanjskog magnetskog polja (sl. 5.17). Stoga magnetski kvantni broj  $m$  može imati sve cijelobrojne vrijednosti od  $+k$  (paralelna orijentacija magnetskog momenta) do  $-k$  (antiparalelna orijentacija magnetskog momenta), kao i vrijednost nula (okomita orijentacija):  $m = -k, \dots, -1, 0, +1, \dots, +k$ .

Prema tome orbita elektrona može se orijentirati prema vanjskom magnetskom polju tako da je moment impulsu (osovina orbite elektrona) postavljen

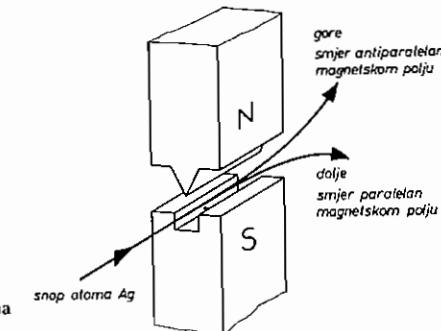


Sl. 5.17. Orijentacija magnetskog momenta u vanjskom magnetskom polju

antiparalelno, okomito i paralelno prema smjeru magnetskog polja. Te tri mogućnosti uvjetuju da se jedna spektralna linija raspada u jakom magnetskom polju na više linija, kako je Zeeman i pronašao.

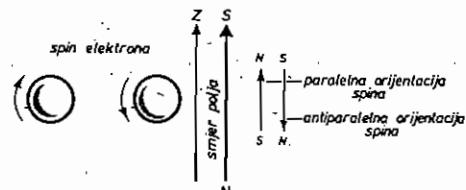
Dakle, u prisutnosti magnetskog polja elektroni istoga glavnog energijskog nivoa (određenog sa  $n$ ) i istog energijskog podnivoa (određenog sa  $k$ ) razlikuju se u energiji. Znači da uz energijski nivo i podnivo postoji i *energijski pod-podnivo*, koji je određen magnetskim kvantnim brojem  $m$ . Ako ne postoji vanjsko magnetsko polje, energijski pod-podnivoi istog  $n$  i istog  $k$ , ali različitog  $m$ , iste su energije — *degenerirani su* — a razlikuju se samo u svojoj orijentaciji u prostoru.

**5.8.3. Kvantni broj spina.** Pomnim ispitivanjem spektara vodika i alkalijskih elemenata nađeno je da su neke njihove karakteristične linije sastavljene od parova linija (tzv. dubleta), koje se vrlo malo razlikuju u valnim duljinama, tj. elektroni koji ih emitiraju razlikuju se vrlo malo u energiji. Tako je poznata D-linija natrijeva spektra sastavljena od dviju linija valnih duljina 589,0 i 589,6 nm.



Sl. 5.18. Stern-Gerlachov pokus: orijentacija atoma srebra u magnetskom polju

Ta pojava udyajanja spektralnih linija protumačena je pokusom STERNA i GERLACHA, koji su 1921. ustanovili da se utjecajem nehomogenog magnetskog polja na mlaz atoma srebra ovaj cijepa u dva snopa (sl. 5.18). Nizozemski fizičari G. E. UHLENBECK i S. A. GOUDSMIT [Goudsmit] rastumačili su (1925) cijepanje mlaza atoma srebra u nehomogenom magnetskom polju na dva snopa, čiji je jedan smjer paralelan a drugi antiparalelan polju, kao i dublete spektralnih linija vrtnjom elektrona oko vlastite osi, tzv. *spinom* (engl. to spin = okretati se poput zvaka). Naime, kako je elektron negativno nabijen, to mu ta vrtnja oko vlastite osi daje magnetski moment (*spinski magnetski moment*), tj. on se vlasti kao mali magnet sa sjevernim i južnim polom. Eksperiment Sterna i Gerlacha pokazao je da se taj mali magnet orijentira u magnetskom polju ili paralelno ili antiparalelno tom polju, već prema okretanju elektrona (sl. 5.19). Kasnije je ustanovljeno da spin ne potječe od vrtnje elektrona oko vlastite osi, već da je spin vlastito svojstvo elektrona i ostalih elementarnih čestica.



Sl. 5.19. Spin elektrona

Magnetsko polje postoji i u samom atomu zbog vrtnje elektrona oko jezgre. To magnetsko polje djeluje na magnetsko polje spina elektrona tako da mijenja energiju sistema. Na temelju kvantne teorije zaključili su Uhlenbeck i Goudsmit da spin, tj. vlastiti kutni zamah elektrona iznosi  $1/2(h/2\pi)$ , tj. polovicu Bohrove jedinice. Dakle, paralelnom smjeru (tj. paralelno s osi  $z$ ) odgovara  $+1/2(h/2\pi)$ , a antiparalelnom  $-1/2(h/2\pi)$ . Tim dvjema orijentacijama spina odgovaraju *dva energijska stanja*, koja su blizu jedno drugom, te su i linije dubleta u spektru vrlo blizu jedna drugoj. Ovim energijskim stanjima odgovara *kvantni broj spina* koji označujemo sa  $s$ . Kako  $h/2\pi$  odgovara jedinici kvantnog broja ( $n = 1$ ), to kvantni broj spina ima vrijednost  $1/2$ :

$$s = 1/2,$$

a *kvantni broj orijentacije spina* ili *z-komponenta spina*  $m_s$  može imati vrijednosti  $+1/2$  i  $-1/2$ :

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

Iako Bohr-Sommersfeldova teorija daje ispravan broj orbita, odnosno azimutskih kvantnih brojeva  $k$  unutar određenog glavnog energijskog nivoa, ipak vrijednosti azimutskog kvantnog broja ne odgovaraju eksperimentalnim rezultatima dobivenim analizom spektara u Stern-Gerlachovim dvolomom zraku atoma u magnetskom polju. Naime, Stern i Gerlach pokazali su da se zrake vodika, a i drugih atoma, kod prolaza kroz nehomogeno magnetsko polje (sl. 5.18.) cijepaju u dva snopa. Znači, prema onom što smo rekli, ovaj dvolom odgovara impulsu vrtnje  $1/2(h/2\pi)$  i jedini impuls vrtnje što ga ima npr. vodik u normalnom stanju potječe od spina. Drugim riječima, impuls vrtnje može biti i nula, što bi značilo da se elektron ne okreće oko jezgre u orbiti s impulsom vrtnje  $h/2\pi$ , već da litra prema jezgri i od jezgre. Prema tome, azimutski kvantni broj može

### 5.9. Valovi materije

imati i vrijednost nula ili općenito vrijednosti  $k - 1$ . Zbog toga je uvedena nova oznaka za *azimutski kvantni broj*  $l$  i njegove su vrijednosti  $l = k - 1$ , tj:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1.$$

Odatle se i *magnetski kvantni broj* označuje sa  $m_l$  i može imati ove vrijednosti:

$$m_l = +l, \dots, 2, 1, 0, -1, -2, \dots, -l.$$

Azimutskom kvantnom broju  $l$  odgovaraju ovi *energijski podnivoi*:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ &s, p, d, f, \dots \end{aligned}$$

### 5.9. VALOVI MATERIJE I DE BROGLIEOVA HIPOTEZA

Daljnje važno otkriće učinjeno je 1923. godine kada je francuski fizičar LOUIS DE BROGLIE [Luj d'Brolj] ustanovio da elektroni imaju ne samo korpuskularna već i valna svojstva. Na temelju posve teorijskog razmatranja de Broglie je zaključio da između zraka svjetlosti i zraka elektrona (tj. katodnih zraka) postoji potpuna analogija s obzirom na korpuskularna i valna svojstva.

Naime, 1922. godine pokazao je američki fizičar A. H. COMPTON, da svjetlost ima ne samo valna već i korpuskularna svojstva. Rasipanjem rendgenskih zraka neke određene valne duljine u materiji Compton je ustanovio da valna duljina rasipane zrake nije identična s valnom duljinom upadne zrake, već je veća od nje. Jedino je moguće tumačenje tog, tzv. *Comptonova efekta*, da sudarom kvanta svjetlosti — fotona — s elektronom u atomu dolazi do otklona fotona, analogno elastičnom sudaru dviju biljarskih lopti. No, zbog sudara ne nastaju samo promjene pravca fotona, već foton gubi i dio energije, što se pokazuje u povećanju valne duljine rasipane rendgenske zrake. Dakle, Comptonov je efekt izravan dokaz korpuskulare prirode svjetlosti. Prema tome, foton se manifestira kao val i kao materijalna čestica. No on je istodobno val i čestica, tj. foton je dvojne prirode. Compton je dobio 1927. Nobelovu nagradu za otkriće spomenutog efekta.

Na temelju toga je De Broglie ovako zaključivao: Energija fotona (kada se manifestira kao val) s frekvencijom  $v$  jednak je prema Plancku i Einsteinu:

$$E = hv.$$

Kako je, s druge strane, energija fotona (kada se manifestira kao materijalna čestica) prema Einsteinovoj jednadžbi

$$E = mc^2,$$

to je:

$$mc^2 = hv.$$

Odatle je

$$mc = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad (5-18)$$

jer je  $v/c = 1/\lambda$ . Prema tome je odnos između valne duljine *fotona* i njegove mase i brzine prikazan ovom jednadžbom:

$$\lambda = \frac{h}{mc}. \quad (5-19)$$

De Broglie je zatim ustvrdio da se analogna jednadžba može primijeniti i na elektron mase  $m$  i brzine  $v$ , tj. da je *duljina vala elektrona*:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (5-20)$$

Dakle, duljina vala elektrona smanjuje se s porastom brzine elektrona, a beskrajno je velika kad elektron miruje. *De Broglieova jednadžba* (5-20) vrijedi za sve vrste čestica, te je *univerzalan zakon* koji povezuje valnu i korpuskularna svojstva materije — *dvojnu prirodu materije*.

Valni karakter elektrona dokazali su 1927. američki fizičari C. J. DAVISSON i L. H. GERMER i engleski fizičar G. P. THOMSON (sin J. J. Thomsona) *interferencijom katodnih zraka* na kristalima. Naime, jedino pri refleksiji ili prolazu kroz kristale mogla se postići interferencija veoma brzih katodnih zraka dobivenih u katodnim cijevima. Zbog velike brzine elektrona tih zraka njihove valne duljine padaju u spektralno područje rendgenskih zraka. Ako je, naime, razlika potencijala u katodnoj cijevi  $U$ , onda je kinetička energija elektrona jednaka jakosti polja, tj.  $mv^2/2 = eU$ . Odatle je brzina elektrona  $v = \sqrt{2eU/m}$ . Uvrstimo li je u De Broglieovu jednadžbu (5-20), dobijemo za duljinu vala elektrona katodnih zraka:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} = \frac{1,23 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{U/V}} \text{m} = \frac{1,23}{\sqrt{U/V}} \text{nm}. \quad (5-21)$$

Kada je napon u katodnoj cijevi 40 000 V, onda je  $\lambda = \frac{1,23 \text{ nm}}{\sqrt{40 000 \text{ V/V}}} = \frac{1,23}{\sqrt{40 000}} \text{ nm} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ . I stvarno je primjenom Braggove jednadžbe

nadeno da valne duljine elektrona katodnih zraka izmjerene iz difrakcijskih slika točno odgovaraju de Broglieovoj jednadžbi (5-20). De Broglie je dobio 1929. godine Nobelovu nagradu za otkriće zakona izraženog jednadžbom (5-20).

Moć prodiranja elektrona u materiju mnogo je manja (zbog odbojnih sila elektrona u atomu) od one rendgenskih zraka. Thomson je npr. pustio katodne zrake kroz vrlo tanak kristal ili vrlo tanak sloj kristalnog praška. Zbog toga je *metoda elektronske difrakcije* istraživanja strukture kristala osobito pogodna kod studija strukture vrlo tankih filmova metalnih oksida, koji nastaju na površini metala i čuvaju metal od daljnje korozije. Metoda elektronske difrakcije pogodna je i za ispitivanje strukture molekula plinova. U svim tim slučajevima nastaju difrakcijom koncentrični krugovi, iz čijih se promjera i poznatih valnih duljina elektrona mogu izračunati međatomski razmaci i kutovi između veza atoma u molekulama. Na taj su način metodom elektronske difrakcije određene strukture mnogih molekula.

Davission i Thomson dobili su 1937. Nobelovu nagradu za otkriće elektronske difrakcije na kristalima.

### 5.9. Valovi materije

Osim elektronske difrakcije postoji i *difrakcija protona i neutrona*. Međutim, zbog znatno veće mase protona i neutriona njihova brzina mora prema jednadžbi (5-20) biti znatno manja od znatno lakših elektrona, da imaju valnu duljinu u području rendgenskih zraka, tj. oko 0,1 nm. *Neutronska difrakcija* je danas osobito važna metoda za ispitivanje strukture kristala.

Naime, rendgenska strukturalna analiza ne može se primijeniti kod lakih atoma. Isto tako i elektronska difrakcija je funkcija atomskog broja i njome se ne mogu odrediti vodikovi atomi. Neutronska difrakcija je upravo pogodna da se odredi položaj lakih atoma pa i vodika u čvrstim tvarima, nakon što je rendgenskom difrakcijom određen položaj teških atoma.

Iako *valovi materije* posjeduju valne karakteristike, oni nisu elektromagnetski valovi. Oni ne zrače u prostor niti ih emitira čestica. Valovi materije nikada se ne odvajaju od čestice, njihova brzina nije jednaka brzini svjetlosti i nije stalna.

De Broglie je jednadžbu (5-20) primijenio i na kvantnu teoriju strukture atoma i tako udario početku *valne, odnosno kvantne mehanike*. Naime, impuls elektrona ( $mv$ ) na njegovoj kružnoj putanji (opseg  $2\pi r$ ) mora prema jednadžbi (5-20) biti:

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

Nadalje, valna duljina ( $\lambda$ ) elektrona, odnosno njegov cijelobrojni umnožak ( $n\lambda$ ) mora biti jednak opsegu kružne putanje (sl. 5.20):

$$n\lambda = 2\pi r \quad (5-22)$$

da ne dođe do poništenja vala interferencijom, a time i do nestanka impulsa elektrona. Val koji je određen jednadžbom (5-22) naziva se *stojnim valom*. Prema tome:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n}. \quad (5-23)$$

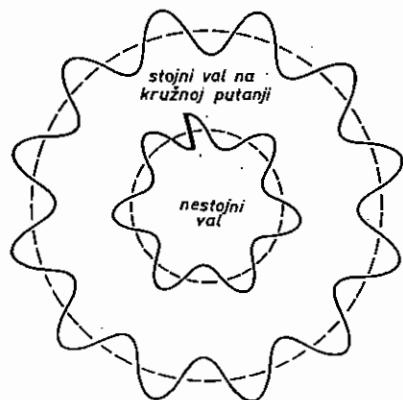
odnosno u atomu su moguće samo putanje elektrona kojima je radijus

$$r = \frac{n\lambda}{2\pi}. \quad (5-24)$$

Iz jednadžbe (5-23) i (5-20) slijedi:

$$mv = \frac{nh}{2\pi r}, \text{ odnosno } mv 2\pi r = nh,$$

tj. iz De Broglieove hipoteze izravno slijedi isti izraz za »djelovanje« elektrona na kružnoj putanji kao i iz Bohrove teorije. Naravno da onda dobijemo, analogno Bohru, i izraz za radijus kružne putanje elektrona, jednadžbu (5-10), kao i izraz za ukupnu energiju elektrona, jednadžbu (5-12). Međutim, za razliku od Bohrove teorije, u De Broglieovoj hipotezi ima kvantni broj  $n$  svoje logično fizičko značenje, tj.  $n$  je broj valnih duljina elektrona na određenoj kružnoj putanji.



Nadalje, ako u atomu pripada elektronu njegov stojni val koji mora imati samo određenu valnu duljinu ( $\lambda$ ), odnosno frekvenciju ( $v$ ), onda iz te činjenice i Planekove jednadžbe  $E = \hbar v$  direktno slijedi da elektron u atomu može biti samo u određenim energijskim stanjima. Znači da mora postojati određena matematička jednadžba koja povezuje valno svojstvo elektrona i njegovo energijsko stanje. Tu jednadžbu dao je austrijski fizičar E. SCHRÖDINGER (v. str. 136).

Sl. 5.20. Stojni i nestojni val na kružnoj putanji

Prema tome, u opsegu prve Bohrove kružne putanje ( $n = 1$ ) mora se nalaziti upravo valna duljina. Kako je radijus prve Bohrove kružne putanje vodika  $5,30 \cdot 10^{-11}$  m, valna duljina elektrona u toj putanji mora biti:

$$\lambda = 2\pi r = 6,28 \cdot 5,30 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 3,33 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

Uvrstimo li tu vrijednost u de Broglieovu jednadžbu (5-20):

$$\lambda = \frac{\hbar}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{mv_f} = 3,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

dobijemo:

$$mv = 1,99 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$$

Odavde možemo izračunati energiju elektrona u prvoj Bohrovoj putanji, tj. u normalnom stanju vodikova atoma. Naime, kvadriranjem dobijemo:

$$m^2 v^2 = 3,96 \cdot 10^{-48} \text{ kg}^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}.$$

Podijelimo li lijevu i desnu stranu s  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg, dobijemo:

$$mv^2 = \frac{3,96 \cdot 10^{-48} \text{ kg}^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 4,35 \cdot 10^{-18} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2},$$

odnosno kinetička je energija elektrona:

$$\frac{mv^2}{2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

ili:

$$\frac{mv^2}{2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \left( \frac{1 \text{ eV}}{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \right) = 13,6 \text{ eV.}$$

Dakle, kinetička energija elektrona na prvoj Bohrovoj putanji, tj. u normalnom stanju vodika, mora biti 13,6 eV. što je stvarno eksperimentalno i nadeno (v. str. 122).

## 5.10. KVANTNA MEHANIKA I STRUKTURA ATOMA

De Broglieova hipoteza o valnoj prirodi elektrona, odnosno materijalne čestice uopće, bila je početak *valne*, odnosno *kvantne mehanike*, koju su dalje razvili njemački fizičar W. HEISENBERG (1925), austrijski fizičar E. SCHRÖDINGER (1926) i engleski fizičar P. A. M. DIRAC (1928).

Daljni doprinos za razvoj moderne teorije strukture atoma dao je 1927. Heisenberg tzv. *principom ili relacijom neodređenosti*. To načelo kaže da je nemoguće istodobno točno ustanoviti brzinu, odnosno impuls ( $mv$ ) elektrona i njegov položaj u prostoru. Ako se pojedinačno točno odredi položaj elektrona u prostoru, potpuno je neodređena njegova brzina i obratno. Naime zamislimo ovaj pokus. Položaj elektrona kod njegova pravovertnog gibanja mogli bismo odrediti »mikroskopom s  $\gamma$ -zrakama«, tj. morali bismo ga osvjetliti zrakama izvanredno male valne duljine zbog njegovih malih dimenzija. Reflekterani foton od elektrona dao bi nam, npr. na fotografskoj ploči točan položaj elektrona. Međutim, srazom fotona s elektronom daje foton elektronu impuls u smjeru gibanja fotona (Comptonov efekt), koji je približno jednak prvobitnom impulsu fotona. Što je manja valna duljina zraka kojima osvjetljavamo elektron, to je veći impuls fotona, a odatle i impuls elektrona prilikom sraza s fotonom. Dakle, upotreboom  $\gamma$ -zraka možemo točno odrediti položaj elektrona na pravcu njegova gibanja u času sraza s fotonom, ali istodobno jako mijenjamo impuls elektrona. Drugim riječima, što točnije odredimo položaj elektrona, to neizvjesniji postaje impuls elektrona. Neizvjesnost u položaju elektrona jednaka je valnoj duljini  $\lambda$ , a neizvjesnost u impulsu elektrona jednaka impulsu fotona  $mc = \hbar/\lambda = p$ , kako slijedi iz jednadžbe (5-18). Označimo li neizvjesnost u položaju elektrona sa  $\Delta x$ , a neizvjesnost u impulsu elektrona sa  $\Delta p$ , umnožak neizvjesnosti u impulsu i neizvjesnosti u položaju elektrona prilikom mjerjenja iznosi:

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{\lambda} \lambda = \hbar. \quad (5-25)$$

Jednadžba (5-25) je matematički izraz Heisenbergova principa neodređenosti. Naime, iz jednadžbe (5-25) izlazi:

$$\Delta x = \hbar/\Delta p,$$

tj. što je veća točnost mjerjenja položaja elektrona u prostoru ( $\Delta x$  je mala vrijednost), to je manja točnost mjerjenja impulsa ( $\Delta p$  je velika vrijednost), odnosno brzine elektrona. Drugim riječima, promatranjem elektrona (i svake druge elementarne čestice) remetimo sistem u kojem se on nalazi. Heisenberg je 1932. primio Nobelovu nagradu za otkriće principa neodređenosti.

Posljedica je principa neodređenosti da se elektronu u atomu ne može pripisati određena orbita oko atomske jezgre i da Bohr-Sommerfeldov model atoma ne daje ispravnu predodžbu o elektronskoj strukturi atoma. Zbog te neodređenosti u položaju i impulsu, odnosno energiji elektrona u atomu, možemo govoriti samo o *vjerojatnosti nalaženja elektrona u određenom području prostora oko atomske jezgre*. Što je veća vjerojatnost da se elektron nalazi u određenoj području prostora oko atomske jezgre, to je veća gustoća naboja elektrona u tom području, tj. to je veća količina negativnog naboja u jedinici volumena. Povežemo li to zaključivanje s Bohr-Sommerfeldovim modelom atoma,

znači da je najveća vjerojatnost nalaženja elektrona, npr. u K-ljusci vodikova atoma, u normalnom stanju na udaljenosti od jezgre jednakoj  $5,3 \cdot 10^{-11}$  m (radijus prve Bohrove orbite) i da elektron na toj udaljenosti u prostoru oko atomske jezgre provede najdulje vrijeme. Odatle izlazi važan zaključak da se elektron nalazi u prostoru oko atomske jezgre bilo kako daleko — elektron je u prostoru raspoređen između jezgre i beskonačnosti — ali sa sve manjom vjerojatnosti bliže ili dalje od  $5,3 \cdot 10^{-11}$  m za konkretno odabran slučaj. Prema tome, kvantomehanički model atoma bitno se razlikuje od Bohr-Sommerfeldova u tome što zabacuje određene putanje elektrona i zamjenjuje ih *prostором vjerojatnosti nalaženja elektrona* (M. Bornova interpretacija) oko atomske jezgre. Taj prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona možemo predočiti kao *elektronski oblak različite gustoće* (Schrödingerova interpretacija) oko atomske jezgre, odnosno elektron kao da je »razmazan« u prostoru oko atomske jezgre. Međutim, kad razmatramo prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona, moramo uzeti u obzir i valnu prirodu elektrona.

Schrödinger je 1926. prvi riješio problem kako da se obuhvati zajedno korpuskularna i valna priroda elektrona u atomu. Bilo je potrebno postaviti općenit jednadžbu koja će zadovoljavati i valna svojstva elektrona. Kako je karakteristična veličina svake valne pojave *valna funkcija*  $\psi$ , tj. amplituda vala kao funkcija prostornih koordinata  $x$ ,  $y$  i  $z$  (najčešće se primjenjuju sferne koordinate), Schrödinger je dao ovu osnovnu *valnu jednadžbu elektrona*:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (5-26)$$

gdje je  $m$  masa elektrona,  $E$  ukupna energija elektrona i  $V$  potencijalna energija elektrona ( $V = -kZe^2/r$ ), koja je funkcija prostornih koordinata. Rješenjima te diferencijalne jednadžbe u ovisnosti o  $r$ ,  $x$ ,  $y$  i  $z$  dobiju se onda valne funkcije  $\psi$  za razna kvantna stanja atoma i njima odgovarajuće energije elektrona, odnosno njegovog stojnog vala  $E$ .

Kazali smo, naime (str. 147) da su valovi elektrona u atomu oko atomske jezgre stojni valovi, odnosno da je val elektrona sličan stojnom valu. Međutim, dok se stojni val giba samo u jednom smjeru — smjeru  $x$  — tj. on je jednodimenzionalan, val elektrona rasprostire se u svim smjerovima; on je trodimenzionalan. Amplituda stojnog vala je funkcija udaljenosti ( $x$ ) uzduž vala, a amplituda vala elektrona je funkcija triju koordinata  $x$ ,  $y$  i  $z$ :

$$\text{amplituda stojnog vala} = f(x)$$

$$\text{amplituda vala elektrona} = f(x, y, z).$$

Funkcija  $f(x, y, z)$  zove se amplitudna funkcija ili *valna funkcija*  $\psi$ .

Jednadžba koja opisuje gibanje stojnog vala je diferencijalna jednadžba drugog reda:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) = 0. \quad (5-27)$$

Odatle analogno slijedi da je gibanje vala elektrona ili, točnije, stanje elektrona opisano *valnom jednadžbom elektrona*:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0. \quad (5-28)$$

Skratimo li u ovoj jednadžbi sumu drugih diferencijalnih operatora s obzirom na tri koordinate kao  $\nabla^2$  (čitaj: »del-kvadrat», tзв. Laplaceov operator:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

dobijemo:

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0. \quad (5-29)$$

Uvrstimo li u ovu jednadžbu de Broglieov odnos (5-20)

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

dobijemo ovaj izraz za valnu jednadžbu elektrona:

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0. \quad (5-30)$$

Kako je kinetička energija  $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$  elektrona jednaka razlici ukupne energije ( $E$ ) i potencijalne energije ( $V$ ), to je:

$$v^2 = \frac{2(E - V)}{m},$$

što uvršteno u jednadžbu (5-30) daje:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (5-31)$$

tj. Schrödingerovu valnu jednadžbu elektrona (5-26). Međutim, moramo naglasiti da sve ovo ne predstavlja izvod Schrödingerove jednadžbe, jer je Schrödingerova jednadžba (vremenski zavisna) osnovni postulat kvantne mehanike i vrijedi samo zbog toga što se rezultati dobiveni njezinom primjenom slažu sa eksperimentom. U tom pogledu ova je jednadžba slična trima zakonima termodinamike. Schrödinger i Dirac dobili su Nobelovu nagradu za fiziku 1933. godine za doprinos razvoju atomske teorije.

Preuređimo li jednadžbu (5-31) u

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\nabla^2 \psi) + V \psi = E \psi, \quad (5-32)$$

prvi član odgovara kinetičkoj energiji, drugi član potencijalnoj energiji, a član na desnoj strani jednadžbe je ukupna energija ( $E_k + E_p = E_u$ ). Uvrstimo li u jednadžbu (5-32) Hamiltonov operator ( $\mathcal{H}$ ) koji je definiran s

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V, \quad (5-33)$$

dobijemo:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad (5-34)$$

Pomnožimo li obje strane jednadžbe s  $\psi$  i integriramo preko cijelog prostora, imamo:

$$E = \frac{\int \psi \mathcal{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau}, \quad (5-35)$$

gdje je  $d\tau$  element prostora. Ova jednadžba daje energiju elektrona izraženu valnom funkcijom. Ako je poznata funkcija potencijalne energije (izražena u jednadžbi 5-33) i oblik valne funkcije, može se izračunati ukupna energija ( $E$ ) elektrona.

Valne jednadžbe mogu se riješiti ako se odnose na jednoelektronske atome ( $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $Be^{3+}$ ). Kod atoma s više elektrona ne mogu se egzaktno riješiti vrlo složene valne jednadžbe, jer se moraju uzeti u obzir odbojne sile među elektronima. Za takve više-elektronske atome postoje aproksimativne metode od kojih je najbolja *Hartree-Fockova SCF-metoda* (od engl. »self-consistent field« = samousklađeno polje). Hartree je engleski, a Fock ruski fizičar.

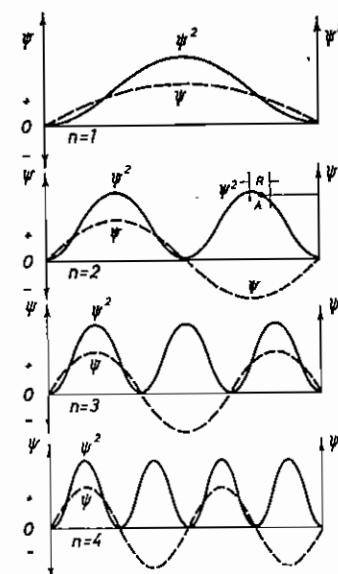
Valne funkcije  $\psi$  moraju sadržavati konstante određenih vrijednosti da bi zadovoljavale Schrödingerovu jednadžbu. Postoje tri takve konstante i njihove vrijednosti nazivaju se *kvantnim brojevima*. Oni su međusobno ovisni. Svaka odredena kombinacija takvih triju kvantnih brojeva odgovara dopuštenom energijskom stanju elektrona. Kvantni brojevi, dakle, slijede prirodno iz činjenice da oni definiraju ponašanje elektrona unutar atoma. Oni su prirodna posljedica gibanja elektrona unutar atoma. Drugim riječima, »spin« elektrona ne znači da se elektron stvarno okreće oko svoje osi. Valna funkcija koja odgovara toj kombinaciji triju brojeva naziva se *orbitala*. Svaka orbitala odgovara određenoj vrijednosti energije. Za orbitale koje imaju istu vrijednost energije kažemo da su *degenerirane*. Vidimo, dakle, analogiju s Bohr-Sommersfeldovim modelom atoma.

Da vidimo sada koje je fizičko značenje valne funkcije elektrona i kako je povezana vjerojatnost nalaženja elektrona u prostoru oko atomske jezgre s njegovom valnom prirodom. Iz nauke o svjetlosti poznato je da je kvadrat amplitude svjetlosnog vala,  $\psi^2$ , proporcionalan intenzitetu svjetlosti. To znači da je  $\psi^2$  proporcionalno broju fotona u određenoj točki. Na slici 5.21. prikazana je valna funkcija  $\psi$  i njoj odgovarajući kvadrat amplitude  $\psi^2$ . Visina  $A$ , odnosno  $\psi^2$ , razmjerna je broju fotona prisutnih u tom trenutku u nekom odabranom području  $R$ . Pretpostavimo da je posrijedi jedan jedini foton u području  $R$ . Tada možemo govoriti, uvezši u obzir nedjeljivost fotona, da je visina  $A$ , odnosno  $\psi^2$  vjerojatnost nalaženja fotona u toj točki. Ako suzimo područje  $R$  na polovicu ili ga povećamo na dvostruko, vjerojatnost nalaženja fotona sinanjit će se na polovicu, odnosno povećat će se za dvostruko. Drugim riječima, vjerojatnost da će se naći foton u području  $R$  jednak je  $R \cdot \psi^2$ . Ako se  $R$  odnosi na određeni trodimenzionalni prostor, onda je  $R$  volumen, a  $R \psi^2$  pokazuje vjerojatnost nalaženja fotona u tom volumenu. Prema tome,  $\psi^2$  je vjerojatnost po jedinici volumena i često se naziva *gustoćom vjerojatnosti* ili *funkcijom vjerojatnosti*. To je fizičko značenje kvadrata valne funkcije. Iz sl. 5.21. vidimo da je svojstvo valne funkcije  $\psi$  njezin algebarski predznak, tj.  $\psi$  može imati pozitivne (+) i negativne (-) vrijednosti, što ovisi o vrijednosti koordinata. Međutim, kvadrat

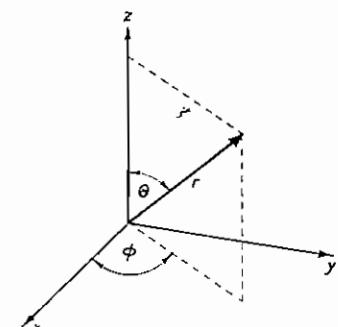
valne funkcije  $\psi^2$  samo je pozitivna vrijednost bilo gdje u prostoru. To nije samo rezultat operacije kvadriranja, već je to fizičko značenje vjerojatnosti (v. str. 186). To, dalje, znači da promjeni algebarskog predznaka valne funkcije  $\psi$  odgovara točka u kojoj su obje vrijednosti  $\psi$  i  $\psi^2$  jednake nula. Ta točka naziva se *čvorom* (nepomična točka stojnog vala).

Ako valna funkcija  $\psi$  prikazuje val elektrona, onda  $\psi^2$  mora predstavljati vjerojatnost gustoće elektrona, tj. vrijednost  $A$  (sl. 5.21) je razmjeran vjerojatnosti nalaženja elektrona u području, odnosno volumenu  $R$ . Gdje je  $\psi^2$  veliko, gustoća elektrona (elektronskog oblaka) je velika, tj. velika je vjerojatnost da se elektron u bilo kojem momentu nalazi u tom prostornom elementu oko jezgre.

Prema tome, da bismo izračunali vjerojatnost nalaženja elektrona u bilo kojem momentu u prostornom (volumnom) elementu oko atomske jezgre, moramo uvrstiti u izraz za valnu funkciju  $\psi$  udaljenost od jezgre (početak koordinatnog sustava)  $r$  i kutne variable (sl. 5.22) prostornog elementa uz već spomenute konstante — kvantne brojeve — te odatle izvesti  $\psi^2$ . Diraeovo matematičko rješenje valne jednadžbe pokazuje da valnu funkciju  $\psi$  karakteriziraju četiri kvantna broja, koja odgovaraju kvantnim brojevima  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  i  $m_s$ .



Sl. 5.21. Valna funkcija  $\psi$  i kvadrat amplitude vala  $\psi^2$



Sl. 5.22. Sferne polarne koordinate ( $\Phi$  = azimutski kut,  $\Theta$  = polarni kut ili kutna devijacija od osi  $z$ )

Prihvatljive valne funkcije dobiju se samo ako kvantni brojevi imaju ove vrijednosti:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

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

$$m_s = +1/2 \text{ ili } -1/2$$

Energija elektrona u atomu jest kvantizirana i može biti određena s dva do četiri kvantna broja, ovisno o okolini atoma (vidi dalje).

Kao što je rečeno, valne funkcije koje su određene uz pomoć tri kvantna broja,  $n$ ,  $l$  i  $m_l$ , nazivaju se *atomskim orbitalama*. Orbitala se obično označava simbolom koji daje njezinu  $l$ -vrijednost ili, podrobnije, njezinu  $n$ - i  $l$ -vrijednost ili njezinu  $n$ -,  $l$ - i  $m_l$ -vrijednost. Dakle, općenito možemo valnu funkciju, ovisno atomsku orbitalu, označavati s  $\psi_{nlm}$ , npr.  $\psi_{100}$  ili  $\psi_{210}$  itd. Kako vrijednostima  $l = 0, 1, 2, 3$  itd. odgovaraju oznake s, p, d, f itd., to govorimo o s-, p-, d-, f-orbitali itd. Zato se kvantni broj  $l$  često naziva *orbitalnim kvantnim brojem*. Nadalje, 3d-orbitala odgovara orbitali čiji su kvantni brojevi  $n = 3$  i  $l = 2$ . Za orbitale koje imaju isti glavni kvantni broj,  $n$ , kažemo da pripadaju određenoj elektronskoj ljestvi ili određenom glavnom kvantnom nivou: K ( $n = 1$ ), L ( $n = 2$ ) itd. Za orbitale koje imaju iste vrijednosti  $n$  i  $l$  kažemo da pripadaju određenoj *podljuski* ili *energijskom podnivou*.

U odsutnosti vanjskog magnetskog ili električnog polja energija orbitala je određena samo uz pomoć dva kvantna broja,  $n$  i  $l$ , i neovisna je o  $m_l$  i  $m_s$ . Kod atoma vodika, međutim, energija ovisi samo o  $n$ . Dakle, orbitale određenoga energijskog podnivoa imaju istu energiju, one su *degenerirane*. Energijski je *najstabilnija orbitala* kojoj je zbroj vrijednosti kvantnih brojeva  $n$  i  $l$  najniži. Od dviju orbitala *stabilnija* je ona koja ima niži zbroj ( $n + l$ ), a ako dvije orbitala imaju istu vrijednost ( $n + l$ ), stabilnija je ona s nižom vrijednosti  $n$ . Zato je 4s-orbitala ( $n + l = 4 + 0 = 4$ ) stabilnija od 4p-orbitala ( $n + l = 4 + 1 = 5$ ) i 3d-orbitala ( $n + l = 3 + 2 = 5$ ), ali je 3d-orbitala ( $n + l = 5$ ,  $n = 3$ ) stabilnija od 4p-orbitala ( $n + l = 5$ ,  $n = 4$ ). Dakle, vrijedi:

$(n + l)$	$n$	$E$	raste	
1	1s			
2	2s			
3	2p	3s		
4	3p	4s		
5	3d	4p	5s	
6	4d	5p	6s	
7	4f	5d	6p	7s
8	5f	6d		

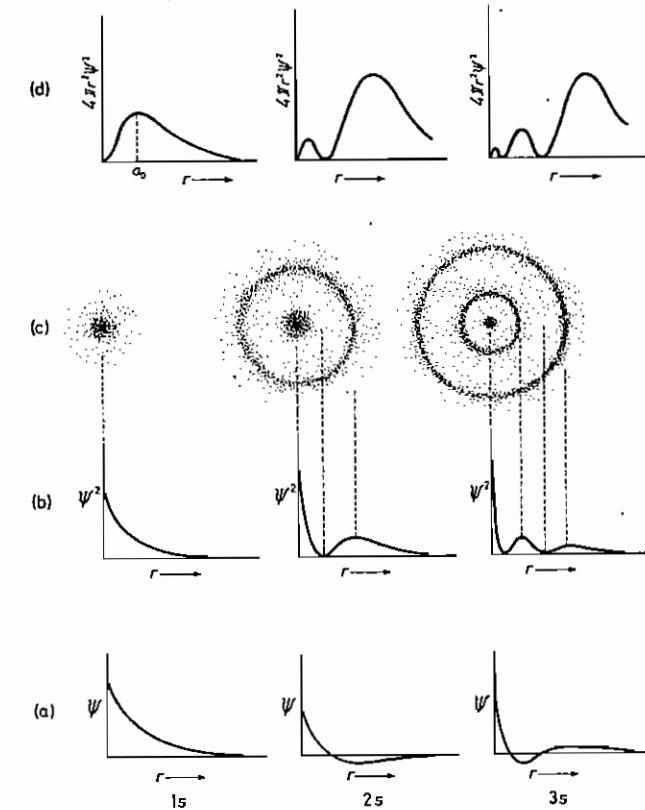
U prisutnosti vanjskog magnetskog ili električnog polja energija orbitala ovisi ne samo o  $n$  i  $l$  već i o  $m_l$  i  $m_s$ . Drugim riječima, degenerirani energijski podnivoi cijepaju se u prisutnosti vanjskog magnetskog (Zeemanov efekt prve reda) ili električnog polja u podnivoe različite energije.

Najjednostavnije je *rješenje valne jednadžbe* (5-26) valna funkcija najnižega energijskog nivoa vodika ( $n = 1$  i  $l = 0$ ), tj. 1s-orbitala:

$$\psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}, \quad (5-36)$$

gdje je konstanta  $a_0$  »Bohrov radijus« ( $5,3 \cdot 10^{-11}$  m), a  $r$  je udaljenost od jezgre.

Vidimo da valna funkcija ovisi samo o  $r$ , a neovisna je o kutnim varijablama (sl. 5.22). To znači da je valna funkcija  $\psi_{10}$  *sfernosimetrična* i da eksponencijalno opada s porastom udaljenosti od jezgre. Dakle, funkcija  $\psi$  poprima najveću vrijednost uz samu jezgru ( $r \rightarrow 0$ ). Na sl. 5.23. grafički je prikazana valna funkcija  $\psi_{10}$  kao funkcija udaljenosti ( $r$ ) od jezgre.



Sl. 5.23. Ovisnost valne funkcije  $\psi$  (a), funkcije vjerojatnosti gustoće  $\psi^2$  (b) i radijalne gustoće  $4\pi r^2 \psi^2$  (d) s-orbitala (vodikova atoma) o udaljenosti  $r$  od jezgre. Slikoviti prikaz (c) vjerojatnosti elektronske gustoće ( $\psi^2$ ) gustoćom točkica

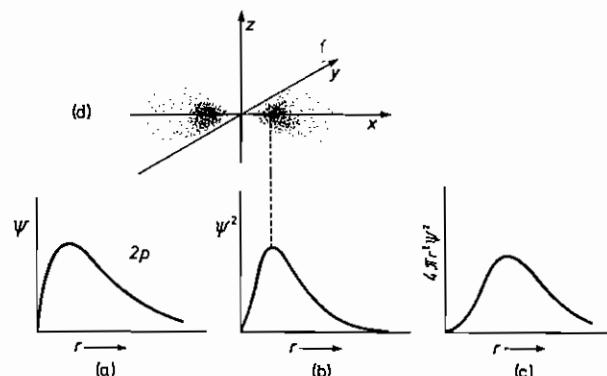
Znatno pogodnija je grafička predodžba *funkcije raspodjele gustoće elektrona*  $\psi^2$ , tj. raspodjele gustoće elektronskog oblaka. Ta je gustoća elektrona najveća u neposrednoj okolini jezgre, jer tada poprima  $|\psi|^2$  (kao i  $\psi$ ) najveću vrijednost. S porastom udaljenosti od jezgre  $|\psi|^2$  (kao i  $\psi$ ) opada. Sama vjerojatnost nalazeњa elektrona u blizini neke točke prostora jest  $|\psi|^2 d\tau$ , gdje je  $d\tau$  element prostora (volumena).

Da dobijemo vjerojatnost nalaženja elektrona na određenoj udaljenosti od jezgre (neovisno o smjeru), tj. u sfernoj ljsuci radijusa  $r$  i debljine  $dr$ , dakle volumena koji je jednak razlici volumena na udaljenosti  $r + dr$  i udaljenosti  $r$ :

$$[4\pi(r+dr)^3/3] - [4\pi r^3/3] \approx 4\pi r^2 dr,$$

moramo  $|\psi|^2$  pomnožiti s volumenom sferne ljsuske, tj.  $4\pi r^2 |\psi|^2 dr$ . Funkcija  $4\pi r^2 |\psi|^2$  je *radikalna funkcija raspodjele vjerojatnosti* ili *radikalna vjerojatnost gustoće elektrona* ili kratko »radikalna gustoća«. Dakle, »gustoća elektrona« ( $|\psi|^2$ ) se bitno razlikuje od »radikalne gustoće elektrona« ( $4\pi r^2 |\psi|^2$ ).

Na sl. 5.23. prikazane su radikalne vjerojatnosti gustoće elektrona jednoelektronskog atoma za orbitale  $1s$ ,  $2s$  i  $3s$ . Vidimo da u  $1s$ -orbitali ne postoji čvor ( $|\psi| = 0$ , odnosno  $|\psi|^2 = 0$ ), dok u  $2s$ -orbitali postoji jedan, a u  $3s$ -orbitali dva čvora itd. Nadalje, vidimo da raste radikalna vjerojatnost gustoće elektrona ( $4\pi r^2 |\psi|^2$ ) na većim udaljenostima od jezgre, kako raste glavni kvantni broj. Međutim, i u takvim slučajevima postoji određena manja radikalna vjerojatnost gustoće elektrona bliže jezgri. Drugim riječima, ako se elektron nalazi u višim  $s$ -orbitalama, on vrlo malo vremena provede u blizini jezgre (to manje što je  $n$  veći), a znatno više na većim udaljenostima. No između tih prostora veće vjerojatnosti nalaženja elektrona postoje prostori gdje se elektron vrlo rijetko nalazi (čvorovi).



Sl. 5.24. Ovisnost valne funkcije  $\psi$  (a), funkcije vjerojatnosti gustoće  $\psi^2$  (b) i radikalne gustoće  $4\pi r^2 \psi^2$  (c) 2p-orbitale (vodikova atoma) o udaljenosti  $r$  od jezgre. Slikoviti prikaz (d) vjerojatnosti elektrone gustoće ( $\psi^2$ ) gustoćom ločnica za  $2p_x$ -orbitalu (uključujući i radikalnu i kutnu vjerojatnost).

Za  $l = 1$  – p-orbitala – može biti  $m_l = +1, 0, -1$  te se dobiju tri rješenja valne jednadžbe (5.26), tj. tri valne funkcije iste energije (degenerirane), koje, međutim, ovise ne samo o  $r$  već i o kutnim variablama (sl. 5.22). (tzv. realne valne funkcije):

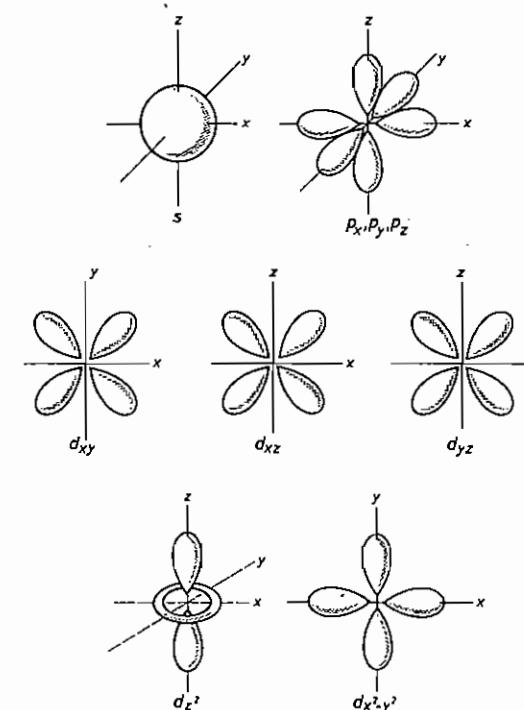
$$\psi_{p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \sin \Theta \cos \Phi$$

$$\psi_{p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \sin \Theta \sin \Phi$$

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \cos \Theta.$$

Dakle funkcija  $\psi_{(\Theta, \Phi)}$ , tzv. *funkcija kutne vjerojatnosti* orbitale, daje vjerojatnost nalaženja elektrona u smjeru određenom kutom  $\Theta$  i  $\Phi$ . Oznake  $\psi_{p_x}$ ,  $\psi_{p_y}$  i  $\psi_{p_z}$  pokazuju da su radikalne distribucijske funkcije koncentrirane uzduž osi x, y i z, kako je prikazano za valnu funkciju  $\psi_{2p_x}$  na sl. 5.24. Prema tome, tri p-orbitale su identične, a razlikuju se samo u orientaciji u prostoru, te posjeduju čvorne ravnine koje prolaze kroz jezgru i međusobno su okomite ( $yz$ -ravnina za  $2p_y$ ,  $xz$ -ravnina za  $2p_z$ , i  $xy$ -ravnina za  $2p_x$  orbitalu).

Često se prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona (elektronski oblak) slikovito, odnosno modelom prikazuje samo *graničnom površinom*, unutar koje se nalazi 90–95% gustoće elektrona (odnosno unutar koje elektron proveđe 90–95% svog vremena), tzv. *prostor velike vjerojatnosti*. Područje najveće vjerojatnosti nalaženja elektrona određene energije oko atomske jezgre također se naziva

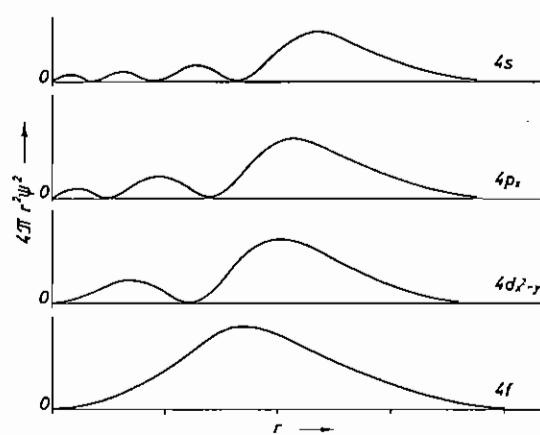


Sl. 5.25. Atomske orbitale – granične površine prostora vjerojatnosti elektrona

*atomskom orbitalom.* Na sl. 5.25. slikovito su prikazane granične površine prostora vjerovatnosti elektrona za neke atomske orbitale. Vidimo da je samo s-orbitala sfernosimetrična i prostorno neusmjereni, dok su sve ostale orbitale usmjerene u prostoru. Radijus sfernosimetrične granične površine unutar koje se nalazi 90% elektronskog oblika 1 s-orbitale vodikova atoma iznosi  $1,38 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  ( $= 138 \text{ pm}$ ), a granična površina s Bohrovim radijusom prve orbite ( $a_0 = 53 \text{ pm}$ ) obuhvaća svega 30% elektronskog oblaka. Prema tome je »radijus« vodikova atoma  $1,38 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  ( $= 2,6 \cdot a_0$ ). No, kako radijalna gustoća ima maksimum za  $r = a_0$ , to znači da je  $a_0$  najvjerojatnija udaljenost elektrona od jezgre u 1 s-orbitali vodikova atoma. Treba, međutim, naglasiti, da svi ti slikoviti prikazi matematičkih rješenja Schrödingerove jednadžbe ne označavaju stvarnost, jer kvantna mehanika napušta bilo kakvu predodžbu atoma nekim zornim modelom. Sva svojstva atoma dana su u strogo matematičkom obliku spomenutim kvantnomehaničkim jednadžbama. One se primjenjuju za rješavanje kemijskih problema tzv. *kvantne kemijske*. Slikovito prikazivanje orbitala pridonosi, međutim, lakšem rješavanju takvih problema.

Za  $l = 2$  je  $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$  te se rješavanjem jednadžbe (5.26) dobije pet degeneriranih d-valnih funkcija — pet d-orbitala — usmjerenih u različitim pravcima u prostoru (sl. 5.25). Njihove su granične površine slične onima p-orbitala. Orbitala koja se dogovorno pruža uzduž osi  $z$  označuje se sa  $d_z^2$  i ima u xy-ravnini mali prsten ili kolut (poput koluta dima). Orbitala  $d_{x^2-y^2}$  pruža se uzduž osi  $x$  i  $y$ , dok se ostale tri orbitala  $d_{xy}, d_{xz}$  i  $d_{yz}$  pružaju između osi  $x$  i  $y$ ,  $x$  i  $z$  te  $y$  i  $z$  zatvarajući s njima kut od  $45^\circ$ .

Za  $l = 3$  je  $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ , što znači da postoji sedam f-orbitala, koje su degenerirane, ali različito usmjerene u prostoru. Oblik graničnih površina sličan je d-orbitalama.

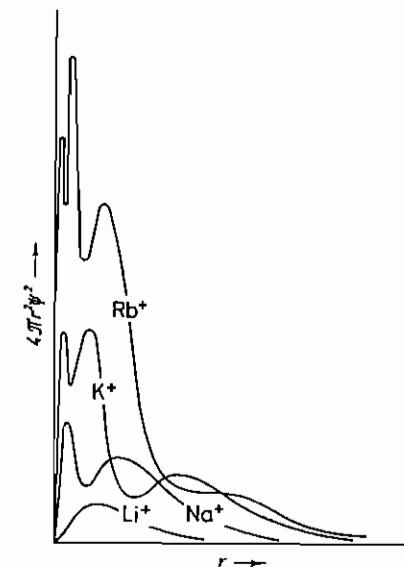


Sl. 5.26. Radikalne gustoće s-, p-, d- i f-orbitala četvrtog kvantnog nivoa jednoelektronskog atoma.

Isto tako, kao što s-orbitali viših kvantnih nivoa ( $n > 1$ ) imaju sve veći broj čvorova (sl. 5.23), tj. s-elektroni provode izvjesno, iako sve manje vrijeme i u blizini jezgre, to isto vrijedi i za ostale orbitale: p ( $n > 3$ ), d ( $n > 4$ ) i f ( $n > 5$ ) itd., kao što je prikazano za četvrti kvantni nivo jednoelektronskog atoma na

sl. 5.26. Vidimo da s-, p-, d- i f-elektroni istog kvantnog nivoa provode najviše svog vremena na različitoj udaljenosti od atomske jezgre. Isto tako vidimo da su s-elektroni dulje vrijeme u blizini pozitivno nabijene jezgre nego p-elektroni, ovi opet dulje nego d-elektroni, dok se f-elektroni najmanje zadržavaju u blizini jezgre. Drugim riječima, *prodiranje elektrona prema jezgri* slijedi niz  $s > p > d > f$ . Posljedica toga je da su s-elektroni (istog kvantnog nivoa, tj. isti  $n$ ) najčvršće, a f-elektroni najslabije vezani za jezgru. To znači da se s-elektroni (istog kvantnog nivoa) mogu najčešće odvojiti iz atoma, odnosno s-orbitala je energetski najstabilnija, i *stabilnost orbitala* i opet slijedi niz  $s > p > d > f$ . Stoviše, zbog prodiranja s-orbitala u blizinu jezgre energija 4s-orbitale, na primjer, niža je od energije 3d-orbitale, a energija 6s-orbitale dapače je niža od energije 4f-orbitale, itd. (v. str. 140).

Kod višeeklektronskih atoma, kao što smo kazali, rješavanje valne jednadžbe, odnosno valnih funkcija izvanredno je složeno i približno te zahtijeva primjenu elektroničkih računala. Na sl. 5.27. prikazane su tako izračunate radikalne distribucijske funkcije za pozitivneione alkalijskih metala. Vidimo da su svi ti atomi sfernosimetrične elektronske grade unatoč tome što imaju elektrone u različitim orbitalama (v. poglavje 5.11). Osim toga je očito da radikalne gustoće nemaju samo 1 maksimum (osim kod  $\text{Li}^+$ ), već više maksimuma, što znači da su elektroni raspoređeni u više elektronskih luski različitih glavnih kvantnih brojeva. To je u skladu s rezultatima mjerjenja energija ionizacije (v. str. 136) i rezultatima istraživanja rendgenskih spektara (v. str. 138). Nadalje, vidimo da su orbitali, odnosno elektronske luske, zbog sve većeg naboja jezgre sve više stisnute uz jezgru.



Sl. 5.27. Radikalne gustoće iona alkalijskih metala

Sfernosimetrična elektronska grada spomenutih iona alkalijskih metala uvjetovana je takvim rasporedom elektrona. Naime, pojedinačne p-, d- i f-orbitali nisu sfernosimetrične (sl. 5.25). Međutim, ako svaka od tih orbitala ima isti broj elektrona, onda rezultira sfernosimetrična raspodjela elektrona oko atomske jezgre. Dakle, tako je kada svaka od triju p-orbitala ( $p_x, p_y, p_z$ ) ili svaka od pet d-orbitala ili svaka od sedam f-orbitala ima po 1 ili po 2 elektrona (sa suprotnim spinskim momentima, v. kasnije).

### 5.11. RASPODJELA ELEKTRONA U KVANTNIM NIVOIMA I PAULIEV PRINCIPI

Spekttri rendgenskih zraka i energije ionizacije pokazali su da se svi elektroni ne nalaze u najnižem kvantnom nivou, jer se u K-ljusci nalaze maksimalno 2 elektrona. Kod teških atoma pokazali su spekttri rendgenskih zraka i kvantno-mehanički računi (v. sl. 5.27) da se ostali elektroni nalaze u L-, M- i N-ljusci. Raspopdela elektrona u pojedinim kvantnim nivoima određena je tzv. *Paulijevim principom isključenja ili zabrane*, koji glasi:

U atomu ne mogu imati dva elektrona iste vrijednosti sva četiri kvantna broja  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  i  $m_s$ .

Drugim riječima, isto kvantno stanje u atomu može imati samo jedan elektron. Švicarski fizičar W. PAULI otkrio je taj princip 1925. na temelju istraživanja spektara i utjecaja magnetskog polja na spektre. To je načelo izvanredno važan rezultat kvantne mehanike i temelj je za teoriju elemenata. Naime, kemijska svojstva elemenata i njihova periodičnost rezultat su prirodnog zakona sadržanog u Paulijevu principu. Pauli je za otkriće tog principa dobio Nobelovu nagradu 1945. godine.

*Energijsko stanje elektrona* u atomu određeno je vrijednostima kvantnih brojeva  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  i  $m_s$  dolične orbitale kojoj elektron pripada. Kako smo vidjeli, kvantni brojevi mogu imati ove vrijednosti:

- $n$  može imati cijelobrojne vrijednosti od 1 do  $\infty$  (pa i  $\infty$ )
- $l$  može imati cijelobrojne vrijednosti od 0 do  $n - 1$
- $m_l$  može imati cijelobrojne vrijednosti od  $+l$  do  $-l$
- $m_s$  može imati samo dvije vrijednosti:  $+1/2$  i  $-1/2$ .

Imajući to na umu moguće je slijedeće grupiranje elektrona unutar kvantnih nivoa:

$n = 1$ . Onda  $l$  i  $m_l$  imaju vrijednost nula, a  $m_s$  je  $+1/2$  i  $-1/2$ . Prema tome, kod elektrona s glavnim kvantnim brojem  $n = 1$  postoje samo dva niza vrijednosti za četiri kvantna broja:

$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	0	0	$+1/2$
1	0	0	$-1/2$

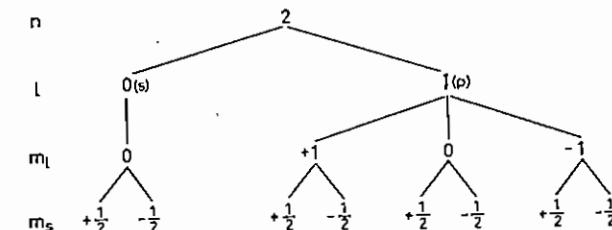
Svaki daljnji niz bio bi jednak jednom od tih dvaju nizova. Primjenimo li Paulijev princip, to znači da u K-ljusci mogu postojati samo dva elektrona. Ta dva elektrona međusobno se razlikuju po orijentaciji spina. Kako je  $l$  jednak nuli, oba se elektrona nalaze u istoj s-orbitali. Budući da elektronsku konfiguraciju elektronske ljske označujemo glavnim kvantnim brojem, vrstom orbitala i brojem elektrona u istovrsnim orbitalama, to je *elektronska konfiguracija K-ljske*



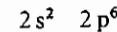
(čitaj: jedan es dva).

$n = 2$ . Onda je  $l = 0$  i  $1$ ,  $m_l = 0$ ,  $+1$ ,  $0$ ,  $-1$ , a  $m_s = \pm 1/2$  za svaki  $m_l$ , tj.:

5.11. Raspopdela elektrona u kvantnim nivoima



Dakle, u L-ljusci može biti najviše osam elektrona. Naime, samo među tih 8 elektrona u L-ljusci ni jedan nema iste sve kvantne brojeve, kako zahtijeva Paulijev princip. Od tih osam elektrona nalaze se dva u s-orbitali, a ostalih šest u tri p-orbitale, i to u svakoj orbitali po dva elektrona. Oblik tih 4 orbitala, kako smo vidjeli, ovisi o  $l$ . Kako je posrijedi drugi energijski nivo, to možemo točno kazati da se u njemu nalaze 2 elektrona u jednoj 2s-orbitali, dok se 6 ostalih elektrona nalaze u tri 2p-orbitale. Dakle, *elektronska konfiguracija L-ljske* jest



(čitaj: dva es dva dva pe šest).

Analogno možemo nastaviti dalje. Rezultat tih razmatranja tabelarno je prikazan na sl. 5.28. Iz nje se lako vidi broj i vrsta orbitala u svakoj elektronskoj ljusci.

ljuska (kvantni nivo)	K		L		M				N					
	$n (1 \text{ do } \infty)$	$l$	$n (1 \text{ do } \infty)$	$l (1 \text{ do } n-1)$	$m_l (l \text{ do } -l)$	$n (1 \text{ do } \infty)$	$l$	$m_l$	$n (1 \text{ do } \infty)$	$l$	$m_l$	$n (1 \text{ do } \infty)$	$l$	$m_l$
		1		2			3			4			5	
$l (1 \text{ do } n-1)$	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	2	0
$m_l (l \text{ do } -l)$	0	0	-1	0	-1	0	-1	0	-1	0	-1	0	-1	-2
orientacija spina ( $m_s = +1/2, -1/2$ )	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
broj istovrsnih orbitala ( $2(l+1)$ )	1	1	3	3	5	5	7	7	9	9	10	10	12	12
broj istovrsnih elektrona $2(2l+1)$	2	2	6	6	10	10	14	14	18	18	20	20	24	24
elektronska konfiguracija	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^2$	$4s^2$	$4p^6$	$4d^2$	$4f^2$	$5s^2$	$5p^6$	$5d^2$	$6s^2$
broj elektrona u ljusci ( $2n^2$ )	1	4				9					15			
broj elektrona u ljusci ( $2n^2$ )	2	8				18					32			

Sl. 5.28. Raspopdela elektrona u kvantnim nivoima

ljusci kao i njima odgovarajući broj elektrona. Zatim se vidi elektronska konfiguracija ljske i konačno maksimalni broj elektrona u odgovarajućoj elektronskoj ljusci. Općenito je *maksimalni broj elektrona* u određenoj elektronskoj ljusci

$$2n^2$$

gdje je  $n$  glavni kvantni broj ljske. Prema tome, za daljnje ljske imamo:

$n = 3$ , te je elektronska konfiguracija M-ljuske jednaka:

$$3s^2 \quad 3p^6 \quad 3d^{10};$$

$n = 4$ , pa je elektronska konfiguracija N-ljuske jednaka:

$$4s^2 \quad 4p^6 \quad 4d^{10} \quad 4f^{14}$$

$n = 5$  i elektronska konfiguracija O-ljuske je:

$$5s^2 \quad 5p^6 \quad 5d^{10} \quad 5f^{14} \quad (5g^{18}).$$

Naime, koliko je danas poznato, ne postoje u normalnim atomskim strukturama g-orbitale, odnosno ne postoji vrijednost  $l$  veća od 3. Zbog toga je elektronska konfiguracija P-ljuske ( $n = 6$ ) (v. tablica 5-I):

$$6s^2 \quad 6p^6 \quad 6d^4$$

a elektronska konfiguracija Q-ljuske ( $n = 7$ ) jest:

$$7s^2.$$

Kako smo vidjeli, u svakoj orbitali mogu se nalaziti po dva elektrona s obrnutim spinovima. Ako se to ima na umu, onda je lako iz elektronske konfiguracije ljuske zaključiti kako su njezini elektroni raspoređeni po pojedinim orbitalama i koliko istovrsnih orbitala ima u dotičnoj ljusci.

Da rezimiramo elektronske konfiguracije elektronskih ljuski:

K-ljuska:	1s <sup>2</sup>
L-ljuska:	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
M-ljuska:	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>
N-ljuska:	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup>
O-ljuska:	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>14</sup>
P-ljuska:	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>4</sup>
Q-ljuska:	7s <sup>2</sup> .

## 5.12. STRUKTURA ATOMA I PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

Vidjeli smo od kakvog je osnovnog značenja Paulijev princip za raspodjelu elektrona u pojedine elektronske ljuske, a sada ćemo pokazati kako je to važno za izgradnju kemijskih elemenata. Naime, počevši od vodika, najjednostavnijeg elementa, u čijem atomu se nalazi oko jezgre jedan elektron, od elementa do elementa pridolazi u atom po jedan elektron, jer naboј jezgre, odnosno atomski broj raste od elementa do elementa za jedinicu. Raspodjelu pridolazećih elektrona u elektronske ljuske oko jezgre određuje, naravno, Paulijev princip.

Najjednostavniji je atom vodika. Njegov jedini elektron nalazi se u K-ljusci, odnosno u 1s-orbitali, i kvantni brojevi su mu  $n = 1$ ,  $l = m_l = 0$  i  $m_s = +1/2$  ili  $-1/2$ . Zbog spinskoga magnetskog momenta vodikovi atomi su paramagnetični. Elektronska je konfiguracija:

$$H \ 1s^1.$$

## 5.12. Struktura atoma i periodni sustav elemenata

Drugi po redu element je helij, koji ima u atomu dva elektrona. Kako u K-ljusci ima mjesta za dva elektrona s obrnutim spinovima, to drugi elektron pri izgradnji elemenata dolazi u K-ljusku, te ima kvantne brojeve  $n = 1$ ,  $l = m_l = 0$  i  $m_s = -1/2$  ili  $+1/2$  (što ćemo ubuduće imati na umu). Kako se oba suprotna spina tih dvaju elektrona u 1s-orbitali međusobno poništavaju, to helijev atom nema ni impuls vrtnje ni magnetski moment, pa je dijamagnetičan. Dakle, elektronska je konfiguracija helijeva atoma:

$$He \ 1s^2.$$

Litijev treći elektron ne može više po Paulijevu principu u K-ljusku, već prelazi u sljedeću L-ljusku. Njegovi su kvantni brojevi  $n = 2$ ,  $l = m_l = 0$  i  $m_s = 1/2$ . Dakle, litijev se atom sastoji od 1s-orbitale sa 2 elektrona i 2s-orbitale sa 1 elektronom, te mu je elektronska konfiguracija:

$$Li \ 1s^2 \ 2s^1.$$

Zbog spina vanjskog elektrona litijev atom ima magnetski moment te je paramagnetičan.

Kod sljedećeg elementa, berilija, može još jedan elektron sa suprotnim spinom u 2s-orbitalu L-ljuske. Njegovi su kvantni brojevi  $n = 2$ ,  $l = m_l = 0$  i  $m_s = -1/2$ . Prema tome je elektronska konfiguracija berilijeva atoma u normalnom, tj. najnižem energijskom stanju:

$$Be \ 1s^2 \ 2s^2.$$

Ta konfiguracija slična je helijevoj, te berilij ima spektar sličan helijevu, a isto kao i helij nema magnetskog momenta.

Peti elektron, koji pridolazi u borov atom, tj. treći elektron L-ljuske mora se smjestiti u 2p-orbitalu, jer je 2s-orbitala popunjena već kod berilija. Odатle je elektronska konfiguracija borova atoma:

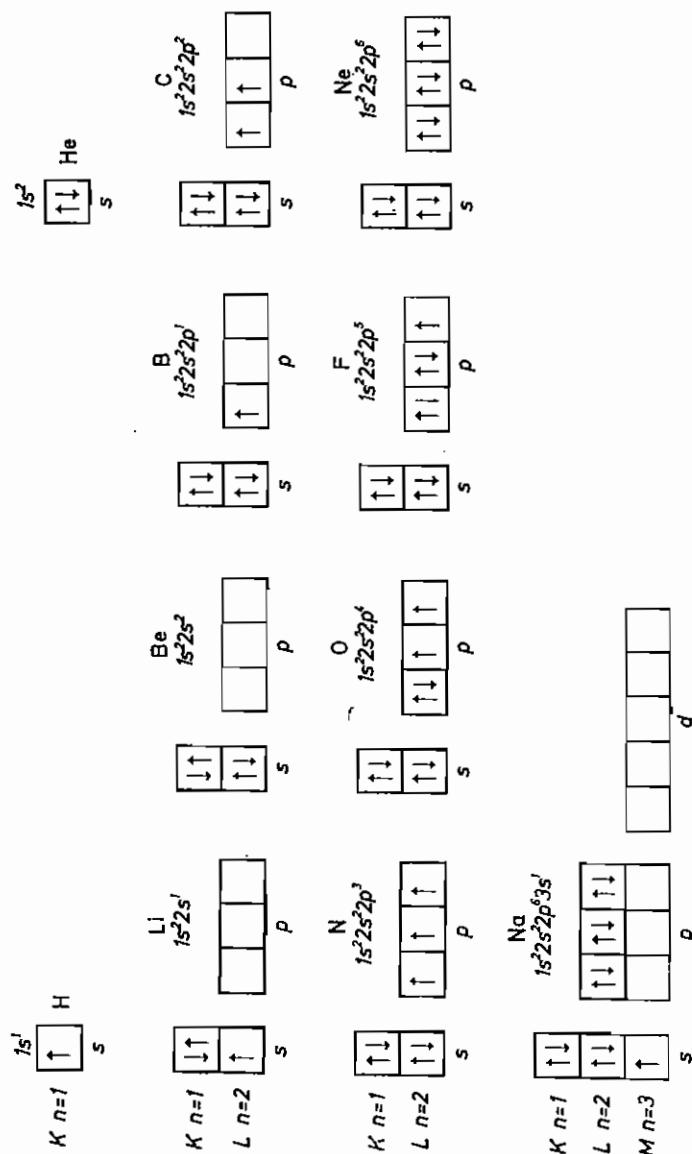
$$B \ 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^1.$$

I opet vidimo da borov atom ima magnetski moment zbog nekompenziranog spina 2p-elektrona.

L-ljuska s glavnim kvantnim brojem  $n = 2$  može primiti  $2n^2 = 8$  elektrona. Dakle, još 5 elektrona, koji pridolaze u atome elemenata iza bora, mogu se smjestiti u L-ljusku, odnosno u tri 2p-orbitale. Time nastaju atomi ugljika, dušika, kisika, fluora i ncona. Prema tome, njihove su elektronske konfiguracije:

C	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>2</sup>
Ne	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>3</sup>
O	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>4</sup>
F	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>5</sup>
Ne	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup> .

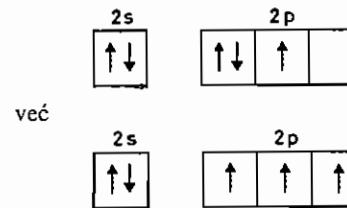
Izgradnju elektronskih ljuski i njihovih orbitala pojedinih elemenata možemo shematski predložiti tako da svaku orbitalu prikažemo kao kvadratič u koji stavljamo elektrone s raznim smjerom spina. Onda osam elemenata od Li do Ne imaju strukturu prikazanu na sl. 5.29. Naime, prema pravilu Hunda



(njemački fizičar F. HUND) elekroni se razmještaju unutar istovrsnih degeneriranih orbitala (npr. p-orbitala) tako da broj nesparenih elektrona s paralelnim spinovima, a time sumarni spinski kutni zamah bude maksimalan (načelo maksimalnog multipliciteta), jer je tada ukupni oblak naboja elektrona maksimalno raspršen po atomu i atom ima najniže energijsko stanje. Hundovo pravilo je

### 5.12. Struktura atoma i periodni sustav elemenata

uglavnom posljedica međusobnog odbijanja elektrona koji zato nastoje ući svaki u svoju orbitalu. Zbog toga, npr., 2p-orbitale dušikova atoma nemaju ovakvu konfiguraciju:



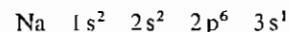
već

Drugi, mnogo jednostavniji, no zato ne tako podroban način označavanja elektronske strukture dao je već spomenuti američki kemičar G. N. LEWIS. Njegovo označivanje odnosi se samo na posljednju vanjsku ljuštu, kao i na elektrone koji popunjuju predposljednju ljuštu (sl. 5.30). Elektron se prikazuje kao točkica.

H	He							
·Li	·Be	·B	·C	·N	·O	·F	·Ne	
·Na	·Mg	·Al	·Si	·P	·S	·Cl	·Ar	
·K	·Ca	·Sc	·Ti	·V	·Cr	·Mn		
·Zn	·Ga	·Ge	·As	·Se	·Br	·Kr		
Rb	·Sr	·Y	·Zr	·itd.				
·Cd	·In	·Sn	·Sb	·Te	·I	·Xe		
·Cs	·Ba	·La	·itd.					

Sl. 5.30. Lewisovi simboli.

Prema tome, neonom je popunjena L-ljušta i novi elektron u atomu *natrija*, koji ima 11 elektrona, mora prema Paulijevu principu u novu, M-ljuštu. Ona može primiti  $2 \cdot 3^2 = 18$  elektrona raspodijeljenih u jednu 3s-orbitalu, tri 3p-orbitale i pet 3d-orbitale, u svakoj po 2 elektrona s obrnutim spinovima. Prema tome je elektronska konfiguracija natrijeva atoma (v. sl. 5.29):

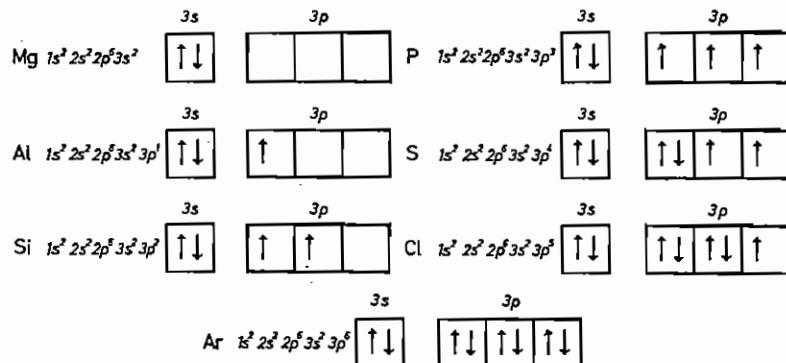


Kako se najprije popunjaju istovrsne orbitale, to su elektronske konfiguracije daljnjih elemenata od Mg do Ar (ako izostavimo popunjene K-ljušku i L-ljušku) prikazane na sl. 5.31. ili u Lewisovoj simbolici na sl. 5.30.

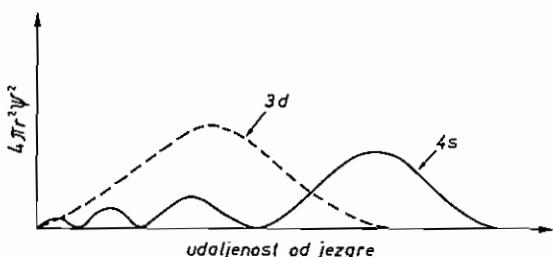
Iza popunjениh 3s i 3p-orbitala u M-ljusci novi pridošli elektron u slijedećem elementu *kaliju* ne ulazi u 3d-orbital M-ljuske, već u 4s-orbitalu N-ljuske. Razlog ovom preskakivanju orbitala, kako smo već spomenuli (v. str. 140 i 145), jest taj što je energijski nivo 3d-orbitala viši od energijskog nivoa 4s-orbitale

Sl. 5.29. Izgradnja orbitala u atomima od H do Na

## Elektronska struktura atoma



(efekt prodiranja), tako da se ona prije popuni elektronima. Naime, kako se vidi iz sl. 5.32. 4 s-orbitala ima veću vrijednost radikalne gustoće ( $4\pi r^2 \psi^2$ ) u blizini jezgre nego 3 d-orbitale. Drugim riječima, 4 s-orbitala može efektnije prodirati u prostor koji je zasjenjen unutrašnjim elektronima nego što to mogu 3 d-orbitale. Posljedica je toga da 4 s-orbitala ima nižu energiju od 3 d-orbitala i elektroni je prije popunjavaju. No, kako su energijski nivoi 4 p-orbitala opet viši od energijskih nivoa 3 d-orbitala, to se, pošto se popune 4 s-orbitali, najprije popunjaju 3 d-orbitali, a tek nakon tih 4 p-orbitali. Takva preskakivanja orbitala zbog energijskih razloga redovita su dalje kod još težih atoma. Na str. 140 pokazano je kako se može utvrditi iz vrijednosti kvantnih brojeva  $n$  i  $l$  odnos energijskih stanja orbitala, a time i red njihova popunjavanja. Red



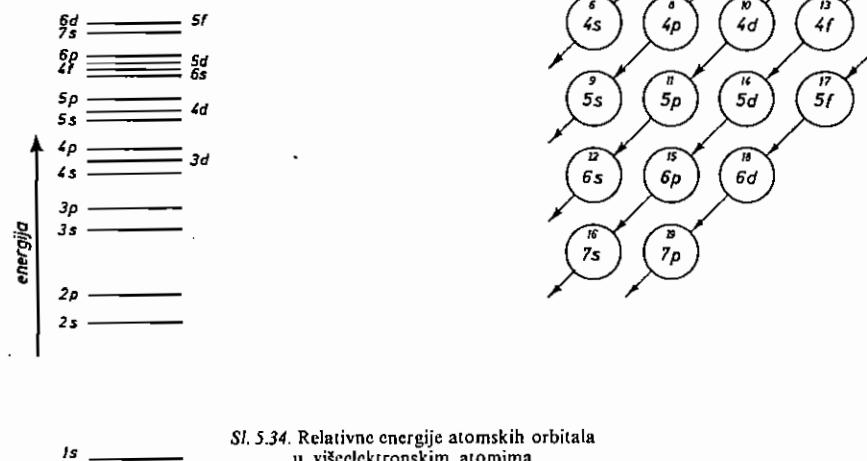
popunjavanja orbitala u atomu može se prikazati i empiričkom shemom (pravilo dijagonala), koja se temelji na spektroskopskim podacima i dana je na sl. 5.33.

Pregledna shema relativnih energijskih nivoa atomskega orbitala prikazana je na sl. 5.34. Iz dijagrama vidimo (a to je u skladu sa spektrima) da je s porastom kvantnog stanja razlika energija odgovarajućih orbitala sve manja, što je logična posljedica porasta pozitivnog naboja jczgre. Tako je razlika energija između 4s i 3s-orbitala manja nego između 3s i 2s-orbitala. Ta razlika još je

## 5.12. Struktura atoma i periodni sustav elemenata

manja između s- i d-orbitala, a pogotovo između d- i f-orbitala u višim kvantnim nivojima. To je vrlo važno jer atom može imati i razne elektronske konfiguracije koje su energijski vrlo blizu.

Sl. 5.33. Shema popunjavanja orbitala u atomu



Sl. 5.34. Relativne energije atomskih orbitala u višelektronskim atomima

Imajući sve to na umu, a na temelju rezultata spektroskopskih istraživanja prikazan je u tablici 5-I princip izgradnje atomskih orbitala elemenata. Vidimo da kod nekih elemenata ne dolazi do »normalnog« popunjavanja atomskih orbitala prema dijagramu energijskih nivoa orbitala (sl. 5.33. i 5.34.): Cr, Cu, Nb do Ag, La, Gd, Lu, Ir, Pt, Au, Ac, Th, Pa, U, Cm, Bk. Tako, npr., atom Cr nema elektronsku konfiguraciju »normalne« izgradnje

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4,$$

već:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5.$$

Isto vrijedi i za atom Cu, koji nema elektronsku konfiguraciju:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9,$$

već:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}.$$

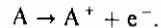
Takve »anomalije« izazvane su već navedenom stabilnošću (v. str. 159) do polovicu popunjениh degeneriranih orbitala (svi su spinovi paralelni) i potpuno popunjениh orbitala (svi su spinovi spareni), npr.  $3d^5$  kod Cr i  $3d^{10}$  kod Cu.

Usporedimo li sada izgradnju atomskega orbitala atoma elemenata (v. tablicu 5-I) s poretkom elemenata u periodnom sistemu (v. tablicu 4-IV), vidimo da:

1. *perioda* sadrži 2 elementa, koji izgrađuju K-ljusku, odnosno 1s-orbitalu;
2. *perioda* sadrži 8 elemenata koji izgrađuju L-ljusku, odnosno 2s i 2p-orbitale;
3. *perioda* sadrži 8 elemenata, koji izgrađuju M-ljusku, odnosno 3s i 3p-orbitale;
4. *perioda* sadrži 18 elemenata, koji izgrađuju N-ljusku i nedovršenu M-ljusku, tj. 4s, 3d i 4p-orbitale;
5. *perioda* sadrži 18 elemenata, koji izgrađuju O-ljusku i nedovršenu N-ljusku, tj. 5s, 4d i 5p-orbitale;
6. *perioda* sadrži 32 elementa, koji izgrađuju P-ljusku i nedovršene N- i O-ljusku, tj. 6s, 4f, 5d i 6p-orbitale;
7. *perioda* je nedovršena i sadrži 24 elementa, koji izgrađuju Q-ljusku i nedovršene P- i O-ljusku, tj. 7s, 6d i 5f-orbitale.

Vidimo, dakle, da struktura periodnog sustava ovisi o elektronskoj konfiguraciji atoma elemenata. Zbog toga su i sve zakonitosti u periodnom sustavu rezultat elektronske konfiguracije atoma. Izgradnjom pojedinih elektronskih ljuski nastaju atomi elemenata slične elektronske konfiguracije kao i u prethodnoj ljuski, što dovodi do periodičnosti svojstava tvari koje izgrađuju. To pak znači da svojstva atoma, a time i čistih tvari, uglavnom ovise o elektronskoj konfiguraciji vanjske ljuske. Elementi kojih atomi imaju elektronsku konfiguraciju vanjske ljuske istu, a razlikuju se samo po elektronskoj konfiguraciji unutarnjih ljusaka, tj. prijelazni elementi, a pogotovo unutarnji prijelazni elementi, vrlo malo se međusobno razlikuju. S tog gledišta možemo podijeliti elemente u periodnom sistemu, kako smo već i rekli, na plemenite plinove, glavne elemente, prijelazne elemente i unutarnje prijelazne elemente.

Osim helija, čiji atom ima elektronsku konfiguraciju  $1s^2$ , atomi plemenitih plinova imaju u najvišem energijskom nivou elektronsku konfiguraciju  $ns^2 np^6$ . Drugim riječima, atomi svih plemenitih plinova, osim helija, imaju u vanjskoj ljusci osam elektrona ili tzv. *oktet*, tj. 4 para elektrona (od po 2 elektrona s obratnim spinovima). Ukupno je u atomima plemenitih plinova 2, 10, 18, 36, 54 i 86 elektrona. Kako su atomi plemenitih plinova vrlo stabilni, sigurno je uzrok toj stabilnosti u spomenutim karakterističnim elektronskim konfiguracijama. Zbog toga elektronske strukture od 2, 10, 18, 36, 54 i 86 elektrona, kao i oktet, nazivamo općenito i kod drugih atoma *elektronskim strukturama plemenitih plinova*. Ta stabilnost elektronskih konfiguracija atoma plemenitih plinova uzrokovana je *sfenosimetričnim prostorom vjerojatnosti* elektrona oko jeczgre. Velika stabilnost atoma plemenitih plinova najbolje se vidi po njihovim *velikim energijama ionizacije*, koje su potrebne da se elektron ukloni iz atoma, tj. energije koje se apsorbiraju tijekom reakcije:



Stoga atomi plemenitih plinova ne mogu vezati elektron prema ovoj reakciji:



TABLICA 5-I  
Elektronske konfiguracije atoma (u plinovitom stanju)

Atomski broj	Element	Elektronska konfiguracija	Atomski broj	Element	Elektronska konfiguracija
1	H	$1s^1$	55	Cs	$(Xe)6s^1$
2	He	$1s^2$	56	Ba	$-6s^2$
3	Li	$(He)2s^1$	57	La	$-5d^1 6s^2$
4	Be	$-2s^2$	58	Ce	$-4f^1 5d^1 6s^2$
5	B	$-2s^2 2p^1$	59	Pr	$-4f^1 6s^2$
6	C	$-2s^2 2p^2$	60	Nd	$-4f^1 6s^2$
7	N	$-2s^2 2p^3$	61	Pm	$-4f^1 6s^2$
8	O	$-2s^2 2p^4$	62	Sm	$-4f^1 6s^2$
9	F	$-2s^2 2p^5$	63	Eu	$-4f^1 6s^2$
10	Ne	$-2s^2 2p^6$	64	Gd	$-4f^1 5d^1 6s^2$
11	Na	$(Ne)3s^1$	65	Tb	$-4f^1 6s^2$
12	Mg	$-3s^2$	66	Dy	$-4f^1 6s^2$
13	Al	$-3s^2 3p^1$	67	Ho	$-4f^1 6s^2$
14	Si	$-3s^2 3p^2$	68	Er	$-4f^1 6s^2$
15	P	$-3s^2 3p^3$	69	Tm	$-4f^{11} 6s^2$
16	S	$-3s^2 3p^4$	70	Yb	$-4f^1 6s^2$
17	Cl	$-3s^2 3p^5$	71	Lu	$-4f^{14} 5d^1 6s^2$
18	Ar	$-3s^2 3p^6$	72	Hf	$-4f^{14} 5d^2 6s^2$
19	K	$(Ar)4s^1$	73	Ta	$-4f^{14} 5d^3 6s^2$
20	Ca	$-4s^2$	74	W	$-4f^{14} 5d^4 6s^2$
21	Sc	$-3d^1 4s^2$	75	Re	$-4f^{14} 5d^5 6s^2$
22	Ti	$-3d^2 4s^2$	76	Os	$-4f^{14} 5d^6 6s^2$
23	V	$-3d^3 4s^2$	77	Ir	$-4f^{14} 5d^7 6s^2$
24	Cr	$-3d^4 4s^1$	78	Pt	$-4f^{14} 5d^9 6s^1$
25	Mn	$-3d^4 4s^2$	79	Au	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
26	Fe	$-3d^4 4s^2$	80	Hg	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
27	Co	$-3d^4 4s^2$	81	Tl	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
28	Ni	$-3d^8 4s^2$	82	Pb	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
29	Cu	$-3d^{10} 4s^1$	83	Bi	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
30	Zn	$-3d^{10} 4s^2$	84	Po	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
31	Ga	$-3d^{10} 4s^2 4p^1$	85	At	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
32	Ge	$-3d^{10} 4s^2 4p^2$	86	Rn	$-4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
33	As	$-3d^{10} 4s^2 4p^3$	87	Fr	$(Rn)7s^1$
34	Se	$-3d^{10} 4s^2 4p^4$	88	Ra	$-7s^2$
35	Br	$-3d^{10} 4s^2 4p^5$	89	Ac	$-6d^1 7s^2$
36	Kr	$-3d^{10} 4s^2 4p^6$	90	Th	$-6d^2 7s^2$
37	Rb	$(Kr)5s^1$	91	Pa	$-5f^2 6d^1 7s^2$
38	Sr	$-5s^2$	92	U	$-5f^1 6d^1 7s^2$
39	Y	$-4d^1 5s^2$	93	Np	$-5f^1 6d^1 7s^2$
40	Zr	$-4d^2 5s^2$	94	Pu	$-5f^2 7s^2$
41	Nb	$-4d^3 5s^1$	95	Am	$-5f^2 7s^2$
42	Mo	$-4d^3 5s^1$	96	Cm	$-5f^1 6d^1 7s^2$
43	Tc	$-4d^4 5s^2$	97	Bk	$-5f^1 7s^2$
44	Ru	$-4d^5 5s^1$	98	Cf	$-5f^{10} 7s^2$
45	Rh	$-4d^8 5s^1$	99	Es	$-5f^{11} 7s^2$
46	Pd	$-4d^{10}$	100	Fm	$-5f^{12} 7s^2$
47	Ag	$-4d^{10} 5s^1$	101	Md	$-5f^{13} 7s^2$
48	Cd	$-4d^{10} 5s^2$	102	No	$-5f^{14} 7s^2$
49	In	$-4d^{10} 5s^2 5p^1$	103	Lr	$-5f^{14} 6d^1 7s^2$
50	Sn	$-4d^{10} 5s^2 5p^2$	104	Unq	$-5f^{14} 6d^2 7s^2$
51	Sb	$-4d^{10} 5s^2 5p^3$	105	Unp	$-5f^{14} 6d^3 7s^2$
52	Te	$-4d^{10} 5s^2 5p^4$	106	Unh	$-5f^{14} 6d^4 7s^2$
53	I	$-4d^{10} 5s^2 5p^5$	107	Uns	$-5f^{14} 6d^4 7s^2$
54	Xe	$-4d^{10} 5s^2 5p^6$	108	Uno	$-5f^{14} 6d^4 7s^2$
			109	Une	$-5f^{14} 6d^4 7s^2$
			110	Uun	$-5f^{14} 6d^4 7s^2$

Drugim riječima je *elektronski afinitet*, tj. energija oslobođena pri vezanju elektrona, nula kod atoma plemenitih plinova.

Atomi glavnih elemenata, odnosno *elementa glavnih skupina* popunjavaju u najvišem energijskom nivou s-orbitale ili p-orbitale počeši od  $ns^1$  do  $ns^2 np^6$ , dok su prisutni niže energijski nivoi popunjeni. Zato elemente glavnih skupina nazivamo još *s-elementima i p-elementima*.

Atomi *prijelaznih elemenata* popunjavaju d-orbitale od prethodne ljske, dakle od  $(n-1)d^1$  do  $(n-1)d^{10}$ . Zbog toga ih nazivamo i *d-elementima*. Prema ovoj definiciji i elektronskoj konfiguraciji (tablica 5-1) Zn, Cd i Hg nisu prijelazni elementi jer su d-orbitale već popunjene kod Cu, Ag i Au. Oni čine 12. glavnu skupinu.

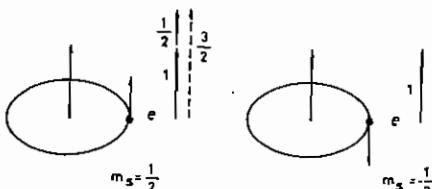
Atomi *unutrašnjih prijelaznih elemenata* (lantanidi i aktinidi) imaju uz nepopunjene niže d-orbitale također i nepopunjene niže f-orbitale, te popunjuju 4f-orbitale (14 lantanida) i 5f-orbitale (14 aktinida), dakle od  $(n-2)f^1$  do  $(n-2)f^{14}$ . Prema tome, oni su prijelazni elementi prijelaznih elemenata, te se stoga nazivaju unutrašnjim prijelaznim elementima i *f-elementima*.

Prema tome, nove oznake skupina od 1 do 18 jesu suma s + p + d elektrona iz posljednjeg plemenitog plina.

### 5.13. ATOMSKA STANJA

Kazali smo da je energijsko stanje pojedinačnog elektrona u atomu dano s četiri kvantna broja  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  i  $m_s$ . Međutim, kvantni brojevi  $l$ ,  $m_l$  i  $m_s$  samo su prva približenja za energijsko stanje atoma, jer nije uzeto u obzir međusobno djelovanje (sprezanje) orbitalnog i spinskog kretanja elektrona (sl. 5.35). Uzmemo li u obzir i to djelovanje, dobivamo ukupni kutni zamah, odnosno njegov *ukupni kvantni broj*  $J$  za dotični elektron u jednoelektronskom atomu (vodik i vodiku sličan atom). Naravno da isto vrijedi za sve elektrone u višeeklektronskom atomu, čime je onda određeno energijsko stanje cijelog atoma, tzv. *atomska stanje*. To su 1925. otkrili američki znanstvenici H. N. RUSSELL [Rasl] i F. A. SAUNDERS [Sonders] studirajući emisijske spekture atoma. Rezultat međusobnog djelovanja spinskog i orbitalnog kretanja je da atom umjesto jednog ima više stanja s manjim ili većim razlikama u energiji, tj. umjesto jedne spektralne linije pojavljuju se višestruke linije (npr. D-linija natrijeva spektra). To su tzv. višestruki ili *multipletni spektrofni termi*.

Elektron, kao električno nabijena čestica stvara svojim orbitalnim kretanjem i vrtnjom oko vlastite osi električno i magnetsko polje, koja međusobno djeluju (sl. 5.35). Energijsko stanje elektrona



Sl. 5.35. Mogući poredak orbitalnog i spin-skog kutnog zamaha (vektora) za atom s jednim elektronom.

(njegov ukupni kutni zamah, odnosno ukupna količina vibracija) određeno je ukupnim kvantnim brojem  $J$ . Dio ukupnog kutnog zamaha u danom smjeru polja određen je kvantnim brojem  $m_J$  (kao što kvantnom broju  $l$  odgovara kvantni broj  $m_l$ ). Ta dva kvantna broja međusobno su povezana odnosima:

$$m_J = j, j-1, \dots, -j.$$

(analogni kao što je  $l$  povezan s  $m_l$ ) i:

$$m_J = m_l + m_s.$$

### 5.13. Atomska stanja

Na primjer, za jedan p-elektron je  $l = 1$ ,  $m_l = 1, 0, -1$  i  $m_s = +1/2, -1/2$ . Odатle je

$$m_J = 3/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -3/2,$$

odnosno imamo dva stanja, jedno s  $j = 3/2$  i drugo s  $j = 1/2$ . Ta dva stanja rezultat su dvaju mogućih međusobnih djelovanja orbitalnog i spinskog kutnog zamaha elektrona (sl. 5.35).

Na isti način možemo sada nastaviti razmatranje višeeklektronskog atoma. U tom smislu postoje dvije teorije. Prva je Russellova i Saundersova i može se primijeniti na luke atome ( $Z \leq 40$ ). Naziva se *Russell-Saundersovo sprezanje* ili *LS-sprezanje*. Druga teorija, tzv. *j-j-sprezanje*, može se bolje primijeniti na teške atome ( $Z \geq 40$ ). Ukratko ćemo se osvrnuti samo na Russell-Saundersovo sprezanje.

Vrijednosti kvantnog broja  $m_l$  pojedinačnih elektrona cijelog atoma stupaju se u *ukupni ili atomski kvantni broj*  $M_L$ :

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots + m_{l_k}$$

gdje je  $k$  ukupni broj elektrona u atomu.  $M_L$  odgovara dijelu ukupnog orbitalnog kutnog zamaha u danom smjeru polja. Analogno atomski kvantni broj  $M_S$  odgovara dijelu ukupnog kutnog zamaha spina u danom smjeru polja i jednak je:

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots + m_{s_k}.$$

Ukupnom orbitalnom, odnosno spinском kutnom zamahu odgovaraju atomski kvantni brojevi  $L$ , odnosno  $S$ . Odnos između  $L$  i  $M_L$  kao i između  $S$  i  $M_S$  je isti kao i između  $l$  i  $m_l$ , tj. za  $M_L$  imamo:

$$M_L = L, L-1, \dots, -L.$$

Dakle, broj mogućih vrijednosti od  $M_L$  jednak je  $2L+1$ . Za  $M_S$  je:

$$M_S = S, S-1, \dots, -S.$$

te je broj mogućih vrijednosti od  $M_S$  jednak  $2S+1$ .

Osim toga, ako su kvantni brojevi pojedinačnih elektrona  $l_1, l_2, \dots, l_k$  i kako  $l$  može imati različite vrijednosti (0, 1, 2, ...), onda je ukupni orbitalni kvantni broj  $L$  jednak:

$$\begin{aligned} L &= l_1 + l_2 + \dots + l_k, \\ l_1 + l_2 + \dots + l_k &= 1, \\ l_1 + l_2 + \dots + l_k &= 2, \\ &\text{itd.} \end{aligned}$$

To jest,  $L$  ide od maksimalne cjelobrojne vrijednosti prema minimalnoj vrijednosti, koja je veća od nule ili jednak nuli. Što ovisi o pojedinačnim vrijednostima od  $l$ . Nadalje, kako spin ima samo jednu numeričku vrijednost i to  $1/2$ , ukupni je spinski kvantni broj  $S$  jednak:

$$\begin{aligned} S &= \frac{k}{2}, \frac{k}{2}-1, \frac{k}{2}-2, \dots, 0 \quad (\text{k je parni broj}) \\ &= \frac{k}{2}, \frac{k}{2}-1, \frac{k}{2}-2, \dots, \frac{1}{2} \quad (\text{k je neparni broj}) \end{aligned}$$

Drugim riječima,  $S$  ide od maksimalne vrijednosti (kada su svi spinovi paralelni) prema vrijednosti 0 za parni broj elektrona, odnosno prema vrijednosti  $1/2$  za neparni broj elektrona.

Konačno se atomski kvantni brojevi  $L$  i  $S$  sprežu u novi kvantni broj ukupnog kutnog zamaha (*unutrašnji kvantni broj*)  $J$ :

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, L - S,$$

kada je  $L \geq S$ , odnosno:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, S - L,$$

kada je  $S \geq L$ .

Prema tome, atomsko stanje određeno je atomskim kvantnim brojevima  $L$ ,  $S$  i  $J$ . Napisani u obliku

$$^{2S+1}L_J$$

čine oznaku terma. U oznaci cijelobrojne vrijednosti od  $L$ , tj. atomska stanja označuju se (kao i cijelobrojne vrijednosti od  $l$ ) velikim slovima:

$$\begin{array}{ccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \\ S & P & D & F & G & H \end{array}$$

Pri tome valja razlikovati atomsko stanje  $S$  od atomskog kvantnog broja  $S$  (razlika je i u vrsti slova). Indeks lijevo gore u oznaci terma, tj.  $2S + 1$ , daje broj mogućih  $J$ -stanja (kada je  $L > S$ ). Zato se  $2S + 1$  zove i *spinska multipletnost* te se čita ovako:

$$\begin{array}{ccccc} 2S + 1 = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ & \text{singulet} & \text{dublet} & \text{triplet} & \text{kvadruplet} & \text{kvintuplet} \\ & & & & (\text{kvartet}) & (\text{kvintet}) \end{array}$$

tj. kod singuletnog terma nema cijepanja spektralne linije; kod dubleta cijepanjem nastaje dvostruka linija; triplet daje trostruku, kvadruplet četverostruku, kvintuplet petorostruku spektralnu liniju itd. Singulet daju 2 sparena elektrona:  $m_s = 1/2$  i  $m_s = -1/2$ , pa je  $M_S = 0$ ,  $S = 0$  i  $2S + 1 = 1$ . Jedan spareni elektron čini dublet:  $m_s = 1/2$  te je  $M_S = 1/2$ ,  $S = 1/2$  i  $2S + 1 = 2$ . Triplet nastaje kod dva nesprena elektrona:  $m_s = 1/2$  i  $m_s = 1/2$  pa je  $M_S = 1/2 + 1/2 = 1$ ,  $S = 1$  (i 0) i  $2S + 1 = 3$ . Analogno tri nesprena elektrona daju kvadruplet:  $m_s = m_s = m_s = 1/2$ , te je  $M_s = 3/2$ ,  $S = 3/2$  (i 1/2) i  $2S + 1 = 4$ . Četiri nesprena elektrona čine kvintuplet:  $m_s = m_s = m_s = m_s = 1/2$ , čemu odgovara  $M_S = 2$ ,  $S = 2$  (i 1, 0) i  $2S + 1 = 5$  itd.

Napišimo sada oznaku terma za atom helija. Helijev atom u osnovnom stanju ima dva sparena elektrona u s-orbitala prvog kvantnog nivoa. Kako je  $m_s = 1/2$ ,  $m_s = -1/2$  i  $l_1 = l_2 = 0$ , to je  $M_s = 0$ ,  $S = 0$ ,  $L = 0$  i  $J = 0$ . Odatle je oznaka terma za osnovno stanje helijeva atoma  ${}^1S_0$  (čitaj: »singulet es nula»).

Kao daljnji primjer uzmišmo oznaku terma za atom litija u osnovnom stanju. Elektronska konfiguracija je  $1s^2 2s^1$ . Kako je  $1s$ -orbitala popunjena (dva elektrona suprotnih spinova), to je ukupni spin upravo onaj od trećeg elektrona koji se nalazi u  $2s$ -orbitali. Dakle,  $m_s = \pm 1/2$  i  $l = 0$ , pa je  $S = 1/2$ ,  $L = 0$  i  $J = 1/2$ . Oznaka terma za osnovno stanje litijeva atoma je  ${}^2S_{1/2}$  (čitaj: »dublet es jedna polovina«). U pobudenom stanju je litijev elektronska konfiguracija  $1s^2 2p^1$ . U tom slučaju ima treći elektron (u  $2p$ -orbitali)  $m_s = \pm 1/2$  i  $l = 1$ , pa je  $S = 1/2$ ,  $L = 1$ ,  $J = 3/2$  i  $1/2$ . Prema tome litijev atom u pobudenom stanju ima dva stanja koja se vrlo malo razlikuju u energiji. Ta dva stanja su  ${}^2P_{3/2}$  i  ${}^2P_{1/2}$  (čitaj: »dublet pe tri polovine i dublet pe jedna polovina«), od kojih je ono drugo stabilnije (osnovno stanje), jer ima manju vrijednost od  $J$ . Općenito se osnovno stanje može odabratи primjenom *Hundovih pravila*:

*Prvo pravilo* kaže da je osnovno stanje ono koje ima najveću vrijednost od  $S$  (*najveća multipletnost*). Razlog je taj što najveći broj paralelnih spinova omogućuje pogodniji prostorni raspored elektrona.

*Druge pravilo* kaže da je kod iste multipletnosti stanje s većom vrijednosti od  $L$  stabilnije.

*Treće pravilo* kaže da je niže u energiji ono stanje koje ima manju vrijednost od  $J$ , kada se u orbitalama nalazi manje od polovice elektrona. Obratno je, kada se u orbitalama nalazi više od polovice elektrona.

Znatno je komplikiraniji slučaj izvođenja atomskih stanja i oznaka terma kod komplikiranih elektronskih struktura. Uzmišmo kao primjer atom ugljika u neformalnom stanju, čija je elektronska konfiguracija  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dva p-elektrona ( $l = 1$ ) mogu biti sparena ili nesprena. U tom je slučaju (kako su  $1s$  i  $2s$  orbitali popunjene, spin određuju 2 p-elektroni):

$$\begin{array}{ccccccc} L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2 & & & & & & \\ 2 & 1 & 0 & & & & \\ D & P & S & & & & \\ S = k/2, (k/2) - 1 & & & & & & \\ & 1 & 0 & & & & \\ & \text{triplet} & \text{singulet} & & & & \end{array}$$

### 5.13. Atomska stanja

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, L + S - 3 \\ 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0$$

$$M_L = L, L - 1, L - 2, L - 3, -L \\ 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

$$M_S = S, S - 1, -S \\ 1 \quad 0 \quad -1$$

Vidimo da kod ugljikova atoma postoje stanja S, P i D kao i tripletno i singuletno stanje. Da možemo napisati odgovarajuće oznake terma moramo najprije naći koja su moguća (Paulijev princip) mikrostanja ugljikova atoma. Mikrostanje je kombinacija određene vrijednosti  $m_l$  s odgovarajućom vrijednosti od  $m_s$ . Na primjer, dva 2p-elektrona mogu biti sparena ( $m_s = +1/2$  i  $-1/2$ ) s  $m_l$  vrijednosti jednakom +1. Ovo mikrostanje možemo označiti kao (1, 1), a ima vrijednosti  $M_L (= m_{l_1} + m_{l_2}) = 2$  i  $M_S (= m_{s_1} + m_{s_2}) = 0$ . Tako možemo načiniti i sve ostale kombinacije od  $m_s$  i  $m_l$  (mikrostanja) i naći kojim vrijednostima od  $M_S$  i  $M_L$  pripadaju. Takve kombinacije nalaze se u tablici 5-II.

TABLICA 5-II  
 $M_L$ ,  $M_S$  mikrostanja za konfiguraciju  $2p^2$

$M_S$ $M_L$	+1	0	-1
2	( $\frac{+}{+}, \frac{+}{+}$ )	( $\frac{+}{-}, \frac{-}{+}$ )	( $\frac{-}{-}, \frac{-}{+}$ )
1	( $\frac{+}{+}, \frac{+}{-}$ )	( $\frac{+}{-}, \frac{-}{-}$ ) ( $\frac{-}{+}, \frac{+}{-}$ )	( $\frac{-}{-}, \frac{-}{-}$ )
0	( $\frac{+}{+}, \frac{+}{+}$ ) ( $\frac{+}{-}, \frac{-}{-}$ ) ( $\frac{-}{+}, \frac{-}{+}$ )	( $\frac{+}{-}, \frac{-}{-}$ ) ( $\frac{-}{+}, \frac{-}{-}$ ) ( $\frac{-}{-}, \frac{-}{+}$ )	( $\frac{-}{-}, \frac{-}{-}$ )
-1	( $\frac{+}{-}, \frac{+}{-}$ )	( $\frac{+}{-}, \frac{-}{+}$ ) ( $\frac{-}{+}, \frac{-}{-}$ )	( $\frac{-}{-}, \frac{+}{-}$ )
-2	( $\frac{+}{+}, \frac{+}{+}$ )	( $\frac{-}{+}, \frac{-}{-}$ )	( $\frac{-}{-}, \frac{-}{-}$ )

Od 21 mikrostanja prikazanih u tablici 5-II, šest ih je zabranjeno Paulijevim principom i ona su prekrivena u tablici. Na primjer, mikrostanje ( $\frac{+}{+}, \frac{+}{+}$ ) odgovara jednoj jedinoj p-orbitali ( $s m_l = +1$ ) koja sadrži dva elektrona s istim spinom  $m_s = +1/2$ .

Konačno, jedno atomsko stanje čini niz mikrostanja koji se sastoji iz  $2S + 1$  stupaca i  $2L + 1$  redova. Na primjer, stanje  ${}^3P (2S + 1 = 3)$  zahtijeva  $3 \cdot 3$  niza mikrostanja. Iz tablice 5-II slijedi, da se 15 dozvoljenih mikrostanja može rastaviti na ova stanja i njima odgovarajuće oznake terma:

1. Jedno mikrostanje s  $M_L = 2$  i  $M_S = 0$  odgovara stanju koje ima  $L = 2$ ,  $S = 0$  i  $J = 2$ , pa je oznaka terma  ${}^1D_2$ . To isto stanje moraju imati i daljnja četiri mikrostanja:  $M_L = 1$ ,  $M_S = 0$ ;  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$ ;  $M_L = -1$ ,  $M_S = 0$ ;  $M_L = -2$ ,  $M_S = 0$ .

2. Jedno mikrostanje s  $M_L = 1$  i  $M_S = 1$  odgovara stanju koje ima  $L = 1$ ,  $S = 1$  i  $J = 2, 1, 0$ , pa je oznaka terma  ${}^3P_{2,1,0}$ . To isto stanje mora imati i dalnjih osam mikrostanja:

$M_L = 0, M_S = 1; M_L = -1, M_S = 1; M_L = 1, M_S = 0; M_L = 0, M_S = 0; M_L = -1, M_S = 0;$   
 $M_L = 1, M_S = -1; M_L = 0, M_S = -1; M_L = -1, M_S = -1.$

3. Preostaje još jedno mikrostanje s  $M_L = 0$  i  $M_S = 0$ , što odgovara stanju koje ima  $L = 0, S = 0$  i  $J = 0$ , pa je oznaka terma  ${}^1S_0$ .

Premda tome, oznake terma za ugljikov atom ili općenito za konfiguraciju  $p^2$  su  ${}^3P_1, {}^3P_2,$   
 ${}^3P_3, {}^1D_2$  i  ${}^1S_0$ . Od njih je tripletno stanje  ${}^3P_1$  najstabilnije (prvo i treće Hundovo pravilo).

Jednostavan postupak izvođenja oznake terma za osnovno stanje slobodnog atoma ili iona daje M. GORMAN. Njegova su pravila za pisanje osnovnog stanja:

1. Napiše se elektronska konfiguracija nepotpunih podnivoa (jer je kutni znamen elektrona popunjene nivoa i podnivoa jednak 0).

2. Napiše se horizontalni niz vrijednosti od  $m_l$  za odgovarajuće nepotpune s, p, d i f podnivoe i to tako da se počinje s najvećom vrijednosti, dakle:  $s = 0, p = 1, d = 2$  i  $f = 3$ .

3. Ispod vrijednosti od  $m_l$  pišu se od lijeva nadesno elektroni i to prema prvom Hundovom pravilu.

4. Zbroje se vrijednosti od  $m_l$  nesparenih elektrona, a suma je vrijednost od  $M_L$ . Zbraja se algebarski, no vrijednost od  $M_L$  se uzima pozitivna.

5. Spinska multipletnost dana je brojem koji je za jedan veći od broja nesparenih elektrona.

6. Izračuna se ukupni kutni znamen  $J = M_L \pm S$ , gdje je  $S$  zbroj kvantnih brojeva spina nesparenih elektrona, tj.  $S = k/2$ , ako je  $k$  broj nesparenih elektrona. Pozitivni predznak od  $S$  uzima se za podnivoe koji su popunjeni više od polovice, a negativni predznak kada su popunjeni manje od polovice.

Na primjer:

#### Kisikov atom

1.  $2p^4$
2.  $m_l = 1 \ 0 \ -1$
3.  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$
4.  $M_L = -1, P$  stanje
5. Multipletnost =  $2 + 1 = 3$ , triplet,  ${}^3P$
6.  $J = 1 + 1 = 2, {}^3P_2$

#### Fosforov atom

1.  $3p^3$
2.  $m_l = 1 \ 0 \ -1$
3.  $\uparrow \uparrow \uparrow$
4.  $M_L = 0, S$  stanje
5. Multipletnost =  $3 + 1 = 4$ , kvadruplet,  ${}^4S$
6.  $J = 0 - (3/2) = -3/2, {}^4S_{3/2}$

#### Titan trovalentni

1.  $3d^1$
2.  $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$
3.  $\uparrow$
4.  $M_L = 2, D$  stanje
5. Multipletnost =  $1 + 1 = 2$ , dublet,  ${}^2D$
6.  $J = 2 - 1/2 = 3/2, {}^2D_{3/2}$

#### Kromov atom

1.  $3d^5 4s^1$
2.  $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$
3.  $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
2.  $m_l = 0$
3.  $\uparrow$
4. Ukupni  $M_L = 0, S$  stanje
5. Multipletnost =  $6 + 1 = 7$ , septuplet,  ${}^7S$
6.  $J = 0 - 3 = -3, {}^7S_3$

#### Nikal dvovalentni

1.  $3d^8$
2.  $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$
3.  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
4.  $M_L = -3, F$  stanje
5. Multipletnost =  $2 + 1 = 3$ , triplet,  ${}^3F$
6.  $J = 3 + 1 = 4, {}^3F_4$

#### Gadolinijev atom

1.  $4f^7 5d^1$
2.  $m_l = 3 \ 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2 \ -3$
3.  $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
2.  $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$
3.  $\uparrow$
4. Ukupni  $M_L = 0 + 2 = 2, D$  stanje
5. Multipletnost =  $8 + 1 = 9$ , nonet,  ${}^9D$
6.  $J = 2 - 4 = -2, {}^9D_2$

#### Uranov atom

1.  $5f^3 6d^1$
2.  $m_l = 3 \ 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2 \ -3$
3.  $\uparrow \uparrow \uparrow$
2.  $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$
3.  $\uparrow$
4. Ukupni  $M_L = 6 + 2 = 8, L$  stanje
5. Multipletnost =  $4 + 1 = 5$ , kvintuplet,  ${}^5L$
6.  $J = 8 - 2 = 6, {}^5L_6$

#### 5.14. Primjeri i zadaci

#### 5.14. PRIMJERI I ZADACI

##### Primjer 1.

Fotoelektrični prag Mg iznosi  $\lambda_0 = 370$  nm. Koju energiju i brzinu imaju fotoelektroni izbačeni iz magnezija zračenjem čija je duljina vala  $\lambda = 300$  nm?

##### Rješenje:

Fotoelektrični prag jest valna duljina ( $\lambda_0$ ), odnosno frekvencija ( $v_0 = c/\lambda_0$ ) fotona kojemu je energija jednak energiji izlazeњa elektrona ( $h v_0 = h c/\lambda_0 = E_i$ ).

Prema tome, energija izlazeњa je:

$$E_i = h v_0 = h c/\lambda_0 = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{370 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 5,38 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Duljini vala 300 nm odgovara energija fotona:

$$E = h v = h c/\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{300 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6,63 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Jednadžba fotoelktričnog efekta glasi:

$$h v = E_i + \frac{mv^2}{2},$$

odnosno, energija upadnog fotona troši se na energiju izlazeњa, a ono što preostane prima oslobođeni elektron u obliku kinetičke energije. To znači da je kinetička energija oslobođenog elektrona  $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$  jednak razlici između energije upadnog fotona i energije izlazeњa:

$$\frac{mv^2}{2} = E - E_i$$

Dakle:

$$\frac{mv^2}{2} = 6,63 \cdot 10^{-19} \text{ J} - 5,38 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,25 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Odatle je lako izračunati brzinu oslobođenog elektrona jer je:

$$v^2 = \frac{2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = \frac{2,50 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 27,4 \cdot 10^{10} \text{ m kg}^{-1} \text{ s}^{-2},$$

odnosno:

$$v^2 = 27,4 \cdot 10^{10} \text{ m kg}^{-1} \text{ s}^{-2} = 27,4 \cdot 10^{10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}.$$

Odatle je:

$$v = (27,4 \cdot 10^{10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2})^{1/2} = 5,24 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$$

##### Primjer 2.

Izračunajte duljinu vala spektralnih linija atoma vodika koje nastaju skokom elektrona iz pobudnih stanja  $n_2 = 2, 3$  i  $4$  u osnovno stanje ( $n_1 = 1$ ).

**Rješenje:**

Prema jednadžbi 5-15 za sve valne duljine spektralnih linija atoma vodika vrijedi izraz:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}$$

Kako se u zadatku traže valne duljine spektralnih linija koje nastaju skokom elektrona iz pobudnih stanja  $n_2 = 2, 3$  i  $4$  u osnovno stanje ( $n_1 = 1$ ), za taj slučaj vrijedi izraz:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,096 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}, n_2 = 2, 3 \text{ i } 4.$$

Prema tome, traže se vrijednosti valnih duljina spektralnih linija Lymanove serije:

$$\frac{1}{\lambda_1} = 1,096 \cdot 10^7 \left( 1 - \frac{1}{4} \right) \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{1}{\lambda_2} = 1,096 \cdot 10^7 \cdot 0,75 \text{ m}^{-1} = 0,8226 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{0,8226 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}} = 1,216 \cdot 10^{-7} \text{ m} \left( \frac{10^9 \text{ nm}}{\text{m}} \right) = 121,6 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_3} &= 1,096 \cdot 10^7 \left( 1 - \frac{1}{9} \right) \text{ m}^{-1} = 1,096 \cdot 10^7 (1 - 0,111) \text{ m}^{-1} = 1,096 \cdot 10^7 \cdot 0,889 \text{ m}^{-1} = \\ &= 0,975 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lambda_4 = \frac{1}{0,975 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}} = 1,026 \cdot 10^{-7} \text{ m} \left( \frac{10^9 \text{ nm}}{\text{m}} \right) = 102,6 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_5} &= 1,096 \cdot 10^7 \left( 1 - \frac{1}{16} \right) \text{ m}^{-1} = 1,096 \cdot 10^7 (1 - 0,0625) \text{ m}^{-1} = \\ &= 1,096 \cdot 10^7 \cdot 0,9375 \text{ m}^{-1} = 1,028 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lambda_6 = \frac{1}{1,028 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}} = 0,973 \cdot 10^{-7} \text{ m} \left( \frac{10^9 \text{ nm}}{\text{m}} \right) = 97,3 \text{ nm}.$$

**Primjer 3.**

Izračunajte duljinu vala ( $\lambda$ ) pridruženu: a) elektronu mase  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  i brzine  $v_e = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ , b) kuglici mase  $m_k = 15 \text{ g}$  i brzine  $v_k = 1,2 \text{ km s}^{-1}$  (uz pretpostavku da jednadžba (5-20) vrijedi i za čestice znatno veće mase od mase atoma).

**Rješenje:**

$$\text{a)} \lambda_e = \frac{h}{m_e v_e} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}}$$

$$\lambda_e = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{ kg m s}^{-1}} = 0,33 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{b)} \lambda_k = \frac{h}{m_k v_k} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{15 \text{ g} \cdot 1,2 \text{ km s}^{-1}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ s}}{15 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1,2 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}} = 0,37 \cdot 10^{-14} \text{ m} = 3,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

**5.14. Primjeri i zadaci****Primjer 4.**

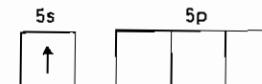
Elektronske konfiguracije izoliranih atoma s-elemenata i p-elemenata možemo lako napisati gledajući u periodni sistem elemenata dugih perioda. Pri tome trebamo znati simbole pojedinih elemenata, te definiciju s-elemenata i p-elemenata. Pod tim nazivom smatramo one elemente u čijim se izoliranim atomima popunjavaju elektronima ns-orbitale (uz nepotpunjene ( $n-1$ )-d-orbitale) i np-orbitale. Napišite elektronske konfiguracije izoliranih atoma (u osnovnom stanju) rubidija i germanija te shematski prikažite te konfiguracije.

**Rješenje:**

a) Simbol za rubidij jest Rb, a nalazi se na početku pete periode ( $n = 5$ ). To znači da se u 5s-orbitalu atoma (u osnovnom stanju) rubidija nalazi jedan elektron i da su prethodni energetski nivoi popunjeni osim 4d-orbitala. Dakle, konfiguracija izoliranog atoma rubidija (u osnovnom stanju) će biti:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$$

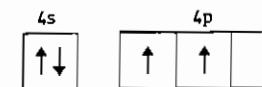
Shematski prikaz te konfiguracije izgleda ovako:



dakle, za sve atome s- i p-elemenata shematski se prikazuju i ns-orbitale i np-orbitale.

b) Simbol za germanij jest Ge, a nalazi se u četvrtoj periodi, drugi od početka popunjavanja p-orbitala. To znači da se u 4p-orbitalamu atoma germanija nalaze dva elektrona i da su svi niži energetski nivoi i podnivoi popunjeni. Prema tome, elektronska konfiguracija izoliranog atoma germanija (u osnovnom stanju) izgleda ovako:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2,$$

**Primjer 5.**

Napišite elektronsku konfiguraciju i shematski prikažite tu konfiguraciju za izolirani atom (u osnovnom stanju) osmija.

**Rješenje:**

Simbol za osmij jest Os, a nalazi se na šestom mjestu treće serije d-elemenata. To je, dakle, element čiji atom uz ( $n-1$ )-d-orbitale ima i popunjenu ns-orbitalu. U ovom slučaju to su 5d-orbitale i 6s-orbitala. Svi niži energetski nivoi i podnivoi su popunjeni osim 5f. Prema tome moguća elektronska konfiguracija atoma osmija (u osnovnom stanju) izgleda ovako:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^6 6s^2,$$

Shematski prikaz te konfiguracije, kao i shematski prikaz elektronske konfiguracije atoma svakog d-elementa pišemo tako da prikažemo dijelove dvaju posljednjih energetskih nivoa. Ti dijelovi su ( $n-1$ )-d-, ns- i np-orbitale. U ovom slučaju radi se o 5d, 6s i 6p-orbitalamu:



**Primjer 6.**

Napišite elektronsku konfiguraciju i shematski prikaz konfiguracije za izolirani atom terbija (u osnovnom stanju).

**Rješenje:**

Simbol za terbij jest Tb, a nalazi se na osmom mjestu prve serije f-elementata. To je, dakle element čijem se izoliranom atomu popunjavaju  $(n-2)f$ -orbitale uza sve popunjene energetski niže nivoi i podnivoje. Osim toga popunjeni su nivoi  $(n-1)s$  i  $(n-1)p$ , jedan je elektron (zapravo samo kod atoma Ce, Gd i Lu; v. tablicu 5-I) u  $(n-1)d$ -orbitali te dva elektrona u ns-orbitali. U navedenom slučaju radi se o elementu čiji izolirani atom popunjava dakle s osam elektrona  $4f$ -orbitale uz sve popunjene niže energetske nivoje, dok za više energetske nivoje vrijedi:  $5s^2$ ,  $5p^6$  i  $5d^1$  te  $6s^2$ . Moguća elektronska konfiguracija izoliranog atoma terbija jest dakle:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^8 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 \text{ (v. razliku s konfiguracijom u tablici 5-I).}$$

Za shematski prikaz te konfiguracije koristimo, kao i za svaki drugi f-element, dijelove triju posljednjih energetske nivoja. To su:  $(n-2)f$ ,  $(n-1)d$  i ns. Prema tome:

**Zadaci**

- 5.14.1. Fotoelektrični prag Mg iznosi 370 nm. Koju energiju i brzinu imaju fotoelektroni izbačeni iz atoma magnezija zračenjem duljine vala 250 nm?
- 5.14.2. Fotoelektrični prag natrija iznosi 650 nm. Koju energiju i brzinu imaju elektroni izbačeni iz atoma natrija zračenjem duljine vala 550 nm?
- 5.14.3. Fotoelektrični prag natrija iznosi 650 nm. Koju energiju i brzinu imaju elektroni koje daje svjetlo duljine vala 500 nm, izbacivši ih iz natrija?
- 5.14.4. Izračunajte duljinu vala spektralnih linija atoma vodika koje nastaju skokom elektrona iz pobuđenih stanja  $n_2 = 4$  i 5 u prvo pobudeno stanje ( $n_1 = 2$ ). Koja je to serija vodikova spektra?
- 5.14.5. Izračunajte duljinu vala spektralnih linija atoma vodika koje nastaju skokom elektrona iz pobuđenih stanja  $n_2 = 5$  i 6 u drugo pobudeno stanje ( $n_1 = 3$ ). Kojoj seriji vodikova spektra pripadaju te linije?
- 5.14.6. Izračunajte valnu duljinu granice Brackettovе serije u spektru atoma vodika.
- 5.14.7. Ako je Planckova konstanta,  $\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ , nađite duljinu vala pridruženu: a) elektronu mase,  $m_e = 9,107 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  i brzine  $v_e = 2,19 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ , b) puščanom zrnu mase,  $m = 12 \text{ g}$  i brzine  $v = 1,1 \text{ km s}^{-1}$ .
- 5.14.8. Ako Planckova konstanta ima vrijednost  $\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ , izračunajte valnu duljinu pridruženu: a) elektronu mase  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  i brzine  $v = 8,3 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ , b) kuglici mase  $m_k = 25 \text{ g}$  i brzine  $v = 0,5 \text{ km s}^{-1}$ .
- 5.14.9. Napišite elektronske konfiguracije i shematski prikažite te konfiguracije za izolirane atome elemenata stroncija i antimona.
- 5.14.10. Napišite elektronske konfiguracije i shematski prikažite te konfiguracije za izolirane atome elemenata nikla i žive.

**5.14. Primjeri i zadaci**

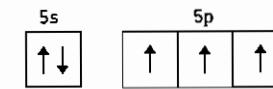
- 5.14.11.** Napišite moguće elektronske konfiguracije i shematski prikažite te konfiguracije za izolirane atomicne elemenata neodijinija i lutecija.

**Rješenja**

- 5.14.1.  $2,58 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ,  $7,5 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$
- 5.14.2.  $5,56 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ,  $3,49 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$
- 5.14.3.  $9,18 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ,  $4,5 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$
- 5.14.4.  $\lambda_\beta = 486 \text{ nm}$ ,  $\lambda_\gamma = 434 \text{ nm}$
- 5.14.5.  $\lambda_\beta = 128,2 \text{ nm}$ ,  $\lambda_\gamma = 109,4 \text{ nm}$
- 5.14.6.  $\lambda = 405,2 \text{ do } 145,8 \text{ nm}$
- 5.14.7. a)  $\lambda = 0,332 \text{ nm}$ , b)  $\lambda = 5,0 \cdot 10^{-26} \text{ nm}$
- 5.14.8. a)  $\lambda = 0,088 \text{ nm}$ , b)  $\lambda = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ nm}$
- 5.14.9. Sr:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$



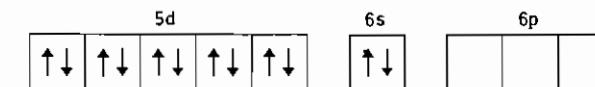
$$\text{Sb: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$$



$$\text{5.14.10. Ni: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$$



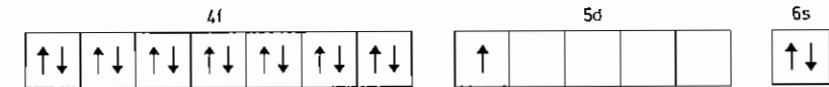
$$\text{Hg: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$$



$$\text{5.14.11. Nd: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 \text{ (v. i tablicu 5-I)}$$



$$\text{Lu: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$$



## KEMIJSKA VEZA I STRUKTURA MOLEKULA

### 6.1. ELEKTRONSKA TEORIJA VALENCIJE

Kazali smo da međusobnim spajanjem atoma istog elementa nastaju molekule tog elementa, a spajanjem atoma raznih elemenata nastaju kemijski spojevi točno određenog i stalnog kemijskog sastava. Drugim riječima, međusobno se spaja točno određen broj atoma elemenata. To svojstvo atoma nekog elementa da se spaja s određenim brojem atoma nekog drugog elementa naziva se njegovom *valencijom* (lat. *valentia* = moć ili kapacitet). Element čiji se atomi obično ne spajaju s više nego jednim atomom bilo kojeg drugog elementa nazivamo *monovalentnim*, tj. njegova je valencija jedan. Takav je element vodik, koji daje spojeve  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , ali nikad ne daje spojeve tipa  $\text{HX}_2$ ,  $\text{HX}_3$  itd. (u  $\text{HN}_3$  nije atom H vezan za tri, već za jedan atom N). Valencije drugih elemenata možemo onda definirati brojem atoma monovalentnog elementa s kojima se spaja jedan atom dotičnog elementa. Iz konstitucije vode vidimo da se jedan atom kisika spaja s dva atoma monovalentnog vodika, pa je kisik *divalentan*. Analogno tome dušik je *trivalentan* u amonijaku ( $\text{NH}_3$ ), a ugljik u metanu ( $\text{CH}_4$ ) *tetrivalentan*. Kažemo da su kisik, dušik i ugljik *polivalentni*. Kako se kisik spaja s većinom elemenata u različite vrste oksida, tj. kemijske spojeve kisika s elementima, iz konstitucije tih oksida lako se može naći valencija dotičnog elementa. Na primjer, natrij daje oksid formule  $\text{Na}_2\text{O}$ , te je natrij monovalentan; kalcij daje oksid  $\text{CaO}$ , te je divalentan; aluminij daje oksid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pa je trivalentan; fosfor daje dva oksida najjednostavnije formule  $\text{P}_2\text{O}_3$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pa je trivalentan i pentavalentan itd. Prema tome, jedan te isti element može biti u različitim spojevima i različito valentan ili *multivalentan*, odnosno jedan te isti element može imati i više valencije.

Uzrok međusobnog spajanja atoma pojedinih elemenata, a odatle i bit valencije, odnosno kemijske veze, objašnjava nam elektronska teorija valencije.

Već je 1811. BERZELIUS razvio svoju *dualističku teoriju* kemijskog spajanja na temelju studija fenomena elektrolize otopina soli i rastaljenih soli. Kako se pri elektrolizi metal izlučuje na katodi, a nemetal (kisik i klor) na anodi, zaključio je Berzelius da se u soli nalazi pozitivno nabijena baza (koja na katodi neutralizira naboј i izlučuje metal) i negativno nabijena kiselina (koja na anodi neutralizira naboј i izlučuje nemetal), koje su spojene zbog suprotnoga električnog naboјa. No pedeset godina prošlog stoljeća ta je teorija pala u zaborav, jer se nije mogla primjeniti na ugljikove spojeve pa ni na udruživanje istovrsnih atoma u molekule (npr.  $O_2$ ). Tek otkrićem elektrona potkraj 19. stoljeća pa zatim pojavom Bohrove kvantne teorije 1913. postavljena je baza tzv. *elektronske teorije valencije*, koju su neovisno izradili 1916. već spomenuti američki kemičar G. N. LEWIS i njemački fizičar W. KOSSEL, a dalje proširio 1919. američki kemičar L. LANGMUIR. Prema toj teoriji veza između atoma, a odатle i valencija, uzrokovana je elektronskom strukturu atomu. Primjenom teorije kvantne mehanike na vezu između atoma (W. HEITLER i F. LONDON, 1927) razvila se konačno elektronska teorija valencije u današnju modernu teoriju. Njezinu razvoju mnogo su pridonijeli poznati američki kemičari L. PAULING i J. C. SLATER. Danas primjenjivanu metodu molekulskih orbitala razvili su (oko 1932) F. HUND, R. MULLIKEN, E. HÜCKEL i J. LENNARD-JONES.

Kada se međusobno spajaju dva atoma ili više, oni to čine pomoću elektrona u svojim vanjskim ljsuskama. Normalno, nepotpunjena ili privremeno potpunjena elektronska ljsuka daje elektrone za valenciju atoma. Zbog toga valenciju atoma elementa, a odatle i kemijska svojstva, određuje elektronska konfiguracija dviju vanjskih elektronskih ljsuki, odnosno njihovih orbitala. Stoga je običaj da se elektroni atoma dijele u dvije klase: *valentni elektroni*, koji služe za vezanje atoma, i *unutarnji elektroni* koji ne sudjeluju u kemijskoj vezi, tj. koji zadržavaju svoju konfiguraciju u svim spojevima dotičnog elementa.

Atomi se međusobno spajaju zato što spojeni čine energijski stabilniji sistem. Da bi pak nastao energijski stabilniji sistem, atomi prelaze u takve elektronske konfiguracije koje omogućuju da se snizi energija sistema, i to tako:

a) da atomi pređu u pozitivno i negativno nabijene ione, koji međusobnim privlačenjem (uz oslobođanje potencijalne energije) čine *ionsku vezu* u ionskoj kristalnoj rešetki (uz oslobođanje energije kristalne rešetke, v. str. 192). Ionski sistem se može stabilizirati i solvatacijom u otopini (uz oslobođanje energije solvatacije, v. str. 392 i 407).

b) da se atomi spoje *kovalentnom vezom* stvaranjem zajedničkog elektronskog para izmjenjivanjem elektrona (uz oslobođanje energije izmjene, v. str. 202).

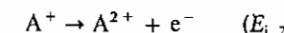
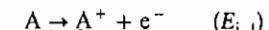
Prema tome, atomi se mogu spajati međusobnim djelovanjem svojih valentnih elektrona. Kako kovalentnu vezu karakterizira stvaranje zajedničkog elektronskog para izmjenjivanjem elektrona, očito je moguće da se elektroni prilikom izmjenjivanja mogu naći više u sferi jednog od spojenih atoma, i to onog koji ima veći afinitet za elektrone. U graničnom slučaju, kada je afinitet za elektrone jednog od atoma dosta velik, elektronski par se nalazi gotovo isključivo u sferi tog atoma, koji dobiva negativan naboј, a drugi atom pozitivan naboј. To pak karakterizira ionsku vezu. Znači da ne postoji oštra granica između kovalentne i ionske veze, već postoji kontinuirani prijelaz. Drugim riječima, veza između atoma je i kovalentne i ionske prirode. Prevladava li doprinos ionske veze, govorimo o ionskoj vezi s djelomičnim kovalentnim karakterom. U obratnom slučaju govorimo o kovalentnoj vezi s djelomičnim ionskim karakterom.

Sve to upućuje na to da je zapravo veza između atoma u biti jedna, tj. elektronska interakcija. Međutim, kako se takva interakcija valentnih elektrona očituje u različitosti svojstava tvari, govorimo o dvjema vrstama veze pa ćemo ih kao takve podrobnije razmotriti.

Koja će od navedenih vrsta veza nastati između spojenih atoma, ovisi o elektronskoj konfiguraciji slobodnih atoma, tj. o energijskom stanju njihovih valentnih elektrona koje se očituje u energiji ionizacije odnosno elektronskom afinitetu atoma. Zato ćemo razmotriti koje elektronske konfiguracije atoma pogoduju nastajanju ionske, odnosno kovalentne veze. Pokazat ćemo najprije kako nastaje ionska veza, jer je pristup znatno jednostavniji od onog kod kovalentne veze.

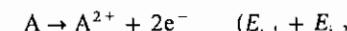
## 6.2. IONSKA VEZA

Da bi nastala ionska veza između atoma, mora prijeći jedan od atoma u pozitivno nabijen ion gubitkom određenog broja elektrona, a drugi atom mora primiti te elektrone i prijeći u negativno nabijen ion. Očito je da atom to lakše daje elektron drugom atomu, što je manja utrošena energija za oslobođanje tog elektrona iz atoma, tj. što je manja energija ionizacije  $E_i$  (v. str. 135), koja je definirana procesom:

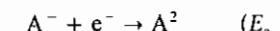
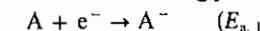


itd.

odnosno:

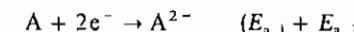


Obratno, atom koji prima elektron to ga lakše prima što ima veći elektronski afinitet ( $E_a$ ), tj. što je veća oslobođena energija vezanjem elektrona (v. str. 190):



itd.

odnosno:

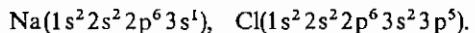


Kako najmanju energiju ionizacije (v. str. 136) imaju atomi clemenata na lijevoj strani periodnog sistema (1. i 2. skupina) a najveći elektronski afiniteti (v. str. 189) atomi na desnoj strani periodnog sistema (17. skupina), to upravo ti atomi lako tvore pozitivne odnosno negativne ione.

Naravno da broj danih i primljenih elektrona ovisi u prvom redu o broju valentnih elektrona u valentnoj ljsuci atoma koji se međusobno povezuju. Zato broj danih elektrona ne može biti veći od broja valentnih elektrona. Isto tako je i broj elektrona koje atom može primiti ograničen nepotpunjenim orbitalama valentine ljsuske. Općenito možemo reći da broj valentnih elektrona koji sudjeluju u kemijskoj vezi ovisi o energijskom stanju elektrona. Energijsko stanje elektrona

određeno je pak — za dani kvantni nivo — efektivnim nabojem atomske jezgre (v. str. 186); što je on veći, elektron ima manje energije pa je inertniji za stvaranje kemijske veze.

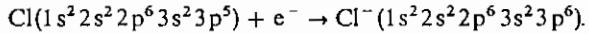
Uzmimo kao primjer atom natrija ( $E_{i,1} = 5,14 \text{ eV}$ ) i atom klora ( $E_{i,2} = -3,61 \text{ eV}$ ). Njihove su elektronske konfiguracije:



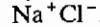
Prema tome, atom natrija može dati (uz dovođenje energije ionizacije) jedan elektron iz 3s-orbitale valentne ljske i prijeći u pozitivno nabijen natrijev ion:



Taj elektron može primiti (uz oslobođenje energije) atom klora u nepotpunjenu 3p-orbitalu valentne ljske i tako prijeći u negativno nabijen klorov ion (klorid-ion):



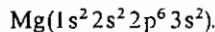
Zbog suprotnih naboja drže se ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  zajedno, tj. povezuju se ionskom vezom, što možemo prikazati formulom



Kako povezani kation i anion čine dva suprotne električna pola, naziva se ta veza i *heteropolarnom vezom* (grčki *heteros* = drugi).

Atom koji daje elektron nazivamo *elektron-donorom* (lat. *donare* = darovati), a atom koji prima elektron nazivamo *elektron-akceptorom* (lat. *aceptare* = primati). Dakle, natrijev atom je elektron-donor, a klorov atom elektron-akceptor.

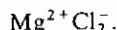
Uzmimo kao daljnji primjer atom magnezija čija je elektronska konfiguracija:



Kako se u 3s-orbitali valentne ljske nalaze dva elektrona, atom magnezija može dati elektron-akceptoru ta dva elektrona (utrošena energija za ionizaciju ta dva elektrona je:  $E_{i,1} + E_{i,2} = 7,65 \text{ eV} + 15,04 \text{ eV} = 22,69 \text{ eV}$ ). Time nastaje dvostruko pozitivno nabijen magnezijev ion:



Ako je, na primjer, klorov atom elektron-akceptor — a on može primiti samo jedan elektron — potrebna su dva klorova atoma da prime ta dva elektrona atoma magnezija. Nastalu ionsku vezu između magnezijeva iona i dva klorid-iona možemo prikazati ovako:



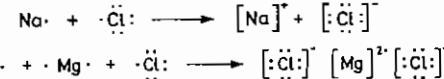
Vidimo da broj naboja iona određuje njegovu valenciju, koju u ovom slučaju nazivamo *ionskom valencijom* ili *elektrovalencijom*. Dakle, u navedenim primjerima je natrij pozitivno monovalentan, a magnezij je pozitivno divalentan, dok je klor negativno monovalentan.

Iz primjera je vidljivo da nastali ioni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  imaju elektronsku konfiguraciju atoma odgovarajućeg plemenitog plina: ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  imaju elektronsku konfiguraciju neon-a,  $\text{Ne}(1s^2 2s^2 2p^6)$ , a ion  $\text{Cl}^-$  argona,  $\text{Ar}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ .

## 6.2. Ionska veza

Kako su to stabilne elektronske konfiguracije okteta (v. str. 168), zaključio je G. N. LEWIS da atomi nastoje međusobnim spajanjem postići oktetnu elektronsku strukturu i tako postići veću stabilitet. To je osnova njegove klasične *oktetne teorije valencije*. Međutim, već iz dosadašnjih razmatranja vidimo da je takav zaključak samo prividan, jer se za nastajanje pozitivno nabijenog iona mora dovesti sistemu potrebna energija ionizacije, i to veća nego što je oslobođena energija kod nastajanja negativno nabijenog iona. Štoviše, i za nastajanje mnogih negativno nabijenih iona (na primjer  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{S}^{2-}$ , v. str. 190) treba utrošiti energiju. Dakle, ionska veza, odnosno stabiliziranje sistema nije uzrokovano stabilnom strukturom okteta već, kako ćemo vidjeti (v. str. 192), energijom kristalne rešetke. Drugim riječima, stabilna je elektronska konfiguracija okteta — kao i druge stabilne elektronske konfiguracije — posljedica a ne uzrok kemijske veze.

Lewisovi simboli (v. str. 165 i sl. 5.30) se i danas koriste zbog svojega slikovitog karaktera u kvalitativnim prikazima nastajanja kemijske veze, ali ne u smislu značenja Lewisove oktetne teorije valencije. Tako u razmatranim primjerima možemo prikazati nastajanje iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$ , kao i stvaranje ionske veze ovako:



Energija ionizacije (koju treba dovesti atomu, odnosno ionu da bi otpustio elektron) jest za drugi elektron kod atoma magnezija znatno veća ( $E_{i,2} = 15,04 \text{ eV}$ ) od one za prvi elektron ( $E_{i,1} = 7,65 \text{ eV}$ ) ili za jedan jedini valentni elektron atoma natrija ( $E_{i,1} = 5,14 \text{ eV}$ ). Razlog je taj što se drugi (i svaki daljnji) elektron odvaja od pozitivno nabijenoga, a ne neutralnoga atoma. Naravno da je energija ionizacije za treći valentni elektron ( $E_{i,3}$ ) još znatno veća. Evo, na primjer, ukupne energije ionizacije ( $\sum E_i$ ) za valentne elektrone prva tri elementa u drugoj periodi:

	$\text{Li}^+$	$\text{Be}^{2+}$	$\text{B}^{3+}$
$\sum E_i/\text{eV}$	5,4	27,5	71,4

No ukupna je energija ionizacije za tri valentna elektrona velikog atoma lantanida, tj. za njegov prijelaz u ion  $\text{La}^{3+}$  svega 35,8 eV.

Postavlja se, dakle, pitanje koji je razlog da nastaje ion  $\text{Mg}^{2+}$  a ne ion  $\text{Mg}^+$  koji ima znatno nižu energiju ionizacije. Razlog je veća stabilitet sistema koji sadrži ion većeg naboja  $\text{Mg}^{2+}$ , jer se u tom slučaju osloboda veća energija kristalne rešetke (v. str. 194). Međutim, ako je energija ionizacije suviše velika, utrošena energija je veća od oslobođene i sistem sa ionskom vezom nije stabilan. U tom slučaju nastaje kovalentna veza (s manje ili više izraženim ionskim karakterom), kao, na primjer,  $\text{BCl}_3$  (v. str. 232 i 259). Prema tome, jedan je od osnovnih faktora koji utječe na mogućnost stvaranja ionske veze energija ionizacije.

*Energija ionizacije* opada u istoj skupini periodnog sistema s porastom atomskog broja elemenata, a u istoj periodi raste s porastom atomskog broja (v. str. 136). S porastom atomskog broja elemenata unutar jedne skupine raste broj elektronskih ljski, a time i veličina atoma. Time raste i udaljenost između jczgre i valentnih elektrona u posljednjim ljskama, te opada privlačna sila između jczgre i tih elektrona. Osim toga, elektroni unutarnjih ljski zbog porasta naboja

jezgre sve više se pripajaju uz jezgru i snažno *zasjenjuju* njezin naboj. Posljedica je da su elektroni vanjske ljske sve slabije vezani i energija ionizacije opada. Međutim, unutar jedne periode raste naboj jezgre s porastom atomskog broja, no ne mijenja se elektronska ljska. Elektroni koji pridolaze u tu elektronsku ljsku ne mogu potpuno zasjeniti naboj jezgre i zato s porastom atomskog broja raste *efektivni naboj jezgre*. Općenito, dakle, možemo reći da elektroni s istom vrijednosti  $n$  i  $l$  relativno slabo medusobno zasjenjuju naboj jezgre. Zbog toga se smanjuje veličina orbitala, tj. radius atoma, zbog čega raste privlačna sila između jezgre i elektrona. Posljedica toga je porast energije ionizacije unutar jedne periode, odnosno kvantnog stanja.

*Efektivni naboj jezgre ( $Z^*$ )* koji djeluje na promatrani elektron, odnosno *efektivni nabojni broj jezgre ( $Z^*$ )* možemo izračunati iz nabojnog broja atomske jezgre ( $Z$ ) kada je poznat *efekt zasjenjenja ili konstanta zasjenjenja (S)* za taj elektron, jer je:

$$Z^* = Z - S. \quad (6-1)$$

Naravno, zasjenjenje naboja jezgri nabojem elektrona jest to jače što elektron dublje prodire prema jezgri:  $s > p > d > f$  (v. str. 159. i sl. 5.26). Obratno, što elektron dublje prodire prema jezgri, to je manje zaštićen od utjecaja naboja jezgre elektronima u vanjskim ljskama. Nadalje, promatrani elektron jače zaštićuju elektroni koji se nalaze u nižim ljskama nego elektroni iste ljske, dok elektroni u višim ljskama imaju malen utjecaj. Na temelju takvih razmatranja i primjenom SCF valnili funkcija (v. str. 152) dali su E. CLEMENTI i D. L. RAIMONDI ove izraze za izračunavanje konstanti zasjenjenja pojedinih vrsta elektrona za elemente od vodika do kriptona:

$$S_{1s} = 0,3(N_{1s} - 1) + 0,0072(N_{2s} + N_{2p}) + 0,0158(N_{3s} + N_{3p} + N_{3d} + N_{4s} + N_{4p})$$

$$S_{2s} = 1,7208 + 0,3601(N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0,2062(N_{3s} + N_{3p} + N_{3d} + N_{4s} + N_{4p})$$

$$S_{2p} = 2,5787 + 0,3326(N_{2p} - 1) - 0,0773N_{3s} - 0,0161(N_{3p} + N_{4s}) - 0,0048N_{3d} + \\ + 0,0085N_{4p}$$

$$S_{3s} = 8,4927 + 0,2501(N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0,0778N_{4s} + 0,3382N_{3d} + 0,1978N_{4p}$$

$$S_{3p} = 9,3345 + 0,3803(N_{3p} - 1) + 0,0526N_{4s} + 0,3289N_{3d} + 0,1558N_{4p}$$

$$S_{4s} = 15,505 + 0,0971(N_{4s} - 1) + 0,8433N_{3d} + 0,0678N_{4p}$$

$$S_{3d} = 13,5894 + 0,2693(N_{3d} - 1) - 0,1065N_{4p}$$

$$S_{4p} = 24,7782 + 0,2905(N_{4p} - 1),$$

gdje je  $N_{nl}$  broj elektrona u  $n$  l orbitali. Evo nekoliko primjera:

1. Promotrimo valentni elektron (2s) u atomu litija s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^1$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 3$ . Imamo:

$$S_{2s} = 1,7208 + 0,3601(1 - 1) = 1,7208$$

$$Z_{2s}^* = 3 - 1,7208 = 1,2792.$$

## 6.2. Ionska veza

2. Promotrimo valentni elektron (2p) u atomu dušika s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^3$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 7$ . Imamo:

$$S_{2p} = 2,5787 + 0,3326(3 - 1) = 3,2439$$

$$Z_{2p}^* = 7 - 3,2439 = 3,7561.$$

3. Promotrimo valentni elektron (4s) u atomu cinka s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 30$ . Imamo:

$$S_{4s} = 15,505 + 0,0971(2 - 1) + 0,8433(10) = 24,035$$

$$Z_{4s}^* = 30 - 24,035 = 5,965.$$

4. Promotrimo sada 3d-elektron u atomu cinka. Imamo (uzevši u obzir podatke iz prethodnog primjera):

$$S_{3d} = 13,5894 + 0,2693(10 - 1) = 16,0131$$

$$Z_{3d}^* = 30 - 16,0131 = 13,9869.$$

Vidimo da je 3d-elektron u atomu cinka znatno jače vezan od 4s-elektrona.

5. Promotrimo valentni elektron (4p) u atomu galija s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 31$ . Imamo:

$$S_{4p} = 24,7782 + 0,2905(1 - 1) = 24,7782$$

$$Z_{4p}^* = 31 - 24,7782 = 6,2218.$$

Jednostavniji, ali i manje točan postupak za izračunavanje konstante zasjenjenja ( $S$ ) odnosno efektivnog nabojnog broja jezgre ( $Z^*$ ) dao je J. C. SLATER. On pretpostavlja da svi elektroni – s, p, d ili f – jednakobrojno zaštićuju elektrone koji se nalaze iznad njih. Postupak je poznat pod imenom *Slaterovih pravila*:

1. Napiše se elektronska konfiguracija atoma ovim redom i grupiranjem elektrona:

$$(1s)(2s 2p)(3s 3p)(3d)(4s 4p)(4d)(4f)(5s 5p) \text{ itd.}$$

2. Elektroni u bilo kojoj grupi nadesno od grupe ( $nsnp$ ) ništa ne pridonose konstanti zasjenjenja.

3. Svaki elektron u grupi zaštićuje promatrani elektron te grupe s vrijednosti 0,35. Iznimka je 1s-elektron koji zaštićuje 1s-elektron s vrijednosti 0,30.

4. Svaki elektron nivoa ( $n - 1$ ) zaštićuje  $ns$  i  $np$ -elektron s vrijednosti 0,85.

5. Svaki elektron nivoa ( $n - 2$ ) i nižeg zaštićuje  $ns$  i  $np$ -elektron s vrijednošću 1,00, tj. potpuno.

6. Svaki elektron u grupama koje leže nalijevo od nd ili nf-elektrona zaštićuju nd ili nf-elektron s vrijednosti 1,00.

jezgre sve više se pripajaju uz jezgru i snažno *zasjenjuju* njezin naboj. Posljedica je da su elektroni vanjske ljske sve slabije vezani i energija ionizacije opada. Međutim, unutar jedne periode raste naboj jezgre s porastom atomskog broja, no ne mijenja se elektronska ljska. Elektroni koji pridolaze u tu elektronsku ljsku ne mogu potpuno zasjeniti naboj jezgre i zato s porastom atomskog broja raste *efektivni naboj jezgre*. Općenito, dakle, možemo reći da elektroni s istom vrijednosti  $n$  i  $l$  relativno slabo međusobno zasjenjuju naboj jezgre. Zbog toga se smanjuje veličina orbitala, tj. radijus atoma, zbog čega raste privlačna sila između jezgre i elektrona. Posljedica toga je porast energije ionizacije unutar jedne periode, odnosno kvantnog stanja.

*Efektivni naboj jezgre ( $Z^*$ )* koji djeluje na promatrani elektron, odnosno *efektivni nabojni broj jezgre ( $Z^*$ )* možemo izračunati iz nabojnog broja atomske jezgre ( $Z$ ) kada je poznat *efekt zasjenjenja* ili *konstanta zasjenjenja* ( $S$ ) za taj elektron, jer je:

$$Z^* = Z - S. \quad (6-1)$$

Naravno, zasjenjenje naboja jezgre nabojem elektrona jest to jače što elektron dublje prodire prema jezri:  $s > p > d > f$  (v. str. 159. i sl. 5.26). Obratno, što elektron dublje prodire prema jezri, to je manje zaštićen od utjecaja naboja jezgre elektronima u vanjskim ljskama. Nadalje, promatrani elektron jače zaštićuju elektroni koji se nalaze u nižim ljskama nego elektroni iste ljske, dok elektroni u višim ljskama imaju malen utjecaj. Na temelju takvih razmatranja i primjenom SCF valnih funkcija (v. str. 152) dali su E. CLEMENNTI i D. L. RAIMONDI ove izraze za izračunavanje konstanti zasjenjenja pojedinih vrsta elektrona za elemente od vodika do kriptona:

$$S_{1s} = 0,3(N_{1s} - 1) + 0,0072(N_{2s} + N_{2p}) + 0,0158(N_{3s} + N_{3p} + N_{3d} + N_{4s} + N_{4p})$$

$$S_{2s} = 1,7208 + 0,3601(N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0,2062(N_{3s} + N_{3p} + N_{3d} + N_{4s} + N_{4p})$$

$$S_{2p} = 2,5787 + 0,3326(N_{2p} - 1) - 0,0773N_{3s} - 0,0161(N_{3p} + N_{4s}) - 0,0048N_{3d} + 0,0085N_{4p}$$

$$S_{3s} = 8,4927 + 0,2501(N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0,0778N_{4s} + 0,3382N_{3d} + 0,1978N_{4p}$$

$$S_{3p} = 9,3345 + 0,3803(N_{3p} - 1) + 0,0526N_{3s} + 0,3289N_{3d} + 0,1558N_{4p}$$

$$S_{4s} = 15,505 + 0,0971(N_{4s} - 1) + 0,8433N_{3d} + 0,0678N_{4p}$$

$$S_{3d} = 13,5894 + 0,2693(N_{3d} - 1) - 0,1065N_{4p}$$

$$S_{4p} = 24,7782 + 0,2905(N_{4p} - 1),$$

gdje je  $N_{n,l}$  broj elektrona u  $n,l$  orbitali. Evo nekoliko primjera:

1. Promotrimo valentni elektron ( $2s$ ) u atomu litija s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^1$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 3$ . Imamo:

$$S_{2s} = 1,7208 + 0,3601(1 - 1) = 1,7208$$

$$Z_{2s}^* = 3 - 1,7208 = 1,2792.$$

## 6.2. Ionska veza

2. Promotrimo valentni elektron ( $2p$ ) u atomu dušika s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^3$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 7$ . Imamo:

$$S_{2p} = 2,5787 + 0,3326(3 - 1) = 3,2439$$

$$Z_{2p}^* = 7 - 3,2439 = 3,7561.$$

3. Promotrimo valentni elektron ( $4s$ ) u atomu cinka s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 30$ . Imamo:

$$S_{4s} = 15,505 + 0,0971(2 - 1) + 0,8433(10) = 24,035$$

$$Z_{4s}^* = 30 - 24,035 = 5,965.$$

4. Promotrimo sada  $3d$ -elektron u atomu cinka. Imamo (uzevši u obzir podatke iz prethodnog primjera):

$$S_{3d} = 13,5894 + 0,2693(10 - 1) = 16,0131$$

$$Z_{3d}^* = 30 - 16,0131 = 13,9869.$$

Vidimo da je  $3d$ -elektron u atomu cinka znatno jače vezan od  $4s$ -elektrona.

5. Promotrimo valentni elektron ( $4p$ ) u atomu galija s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$  i nabojnim brojem jezgre  $Z = 31$ . Imamo:

$$S_{4p} = 24,7782 + 0,2905(1 - 1) = 24,7782$$

$$Z_{4p}^* = 31 - 24,7782 = 6,2218.$$

Jednostavniji, ali i manje točan postupak za izračunavanje konstante zasjenjenja ( $S$ ) odnosno efektivnog nabojnog broja jezgre ( $Z^*$ ) dao je J. C. SLATER. On pretpostavlja da svi elektroni –  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ili  $f$  – jednakо dobro zaštićuju elektrone koji se nalaze iznad njih. Postupak je poznat pod imenom *Slaterovih pravila*:

1. Napiše se elektronska konfiguracija atoma ovim redom i grupiranjem elektrona:

$$(1s)(2s\,2p)(3s\,3p)(3d)(4s\,4p)(4d)(4f)(5s\,5p) \text{ itd.}$$

2. Elektroni u bilo kojoj grupi nadesno od grupe ( $nsnp$ ) ništa ne pridonose konstanti zasjenjenja.

3. Svaki elektron u grupi zaštićuje promatrani elektron te grupe s vrijednosti 0,35. Iznimka je  $1s$ -elektron koji zaštićuje  $1s$ -elektron s vrijednosti 0,30.

4. Svaki elektron nivoa ( $n - 1$ ) zaštićuje  $ns$  i  $np$ -elektron s vrijednosti 0,85.

5. Svaki elektron nivoa ( $n - 2$ ) i nižeg zaštićuje  $ns$  i  $np$ -elektron s vrijednošću 1,00, tj. potpuno.

6. Svaki elektron u grupama koje leže nalijeko od  $nd$  ili  $nf$ -elektrona zaštićuju  $nd$  ili  $nf$ -elektron s vrijednosti 1,00.

Na primjer, za  $4s$  i  $3d$ -elektron atomu einka elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$  i nabojskim brojem jezgre  $Z = 30$ , imamo:

$$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^{10})(4s^2)$$

$$S_{4s} = (10 \cdot 1,00) + (18 \cdot 0,85) + (1 \cdot 0,35) = 25,65$$

$$Z_{4s}^* = 30 - 25,65 = 4,35$$

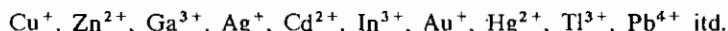
$$S_{3d} = (18 \cdot 1,00) + (9 \cdot 0,35) = 21,15$$

$$Z_{3d}^* = 30 - 21,15 = 8,85.$$

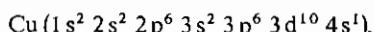
Vidimo da se dobivene vrijednosti dosta razlikuju od onih izračunatih postupkom Clementija i Raimondija. Međutim, odnos dobivenih vrijednosti ( $Z_{4s}^*/Z_{3d}^*$ ) jednom metodom i drugom metodom približno je isti. Zbog toga se jednostavniji Slaterov postupak koristi kod približnih računa i u takvim slučajevima gdje su u pitanju odnosi veličina (npr. veličine atoma, v. str. 292).

Prema tome, porast energije ionizacije unutar jedne periode djeluje nasuprot mogućnosti stvaranja pozitivnih iona.

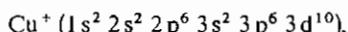
Prema tome, pozitivno nabijene ione, odnosno ionsku vezu tvore atomi s-elemenata, u prvom redu atomi alkalijskih metala, a zatim i zemno-alkalijskih metala. Međutim, i atomi p-, d- i f- elemenata grade pozitivno nabijene ione kada im je dovoljno niska energija ionizacije. No, valja naglasiti da je maksimalan nabojski kationa  $4+$ , i to samo ako su dovoljno veliki (atomi elemenata pri dnu periodnog sistema), kao što je na primjer ion  $\text{Th}^{4+}$ . Dakako da mnogi od tih kationa nemaju elektronsku konfiguraciju okteta, već imaju konfiguraciju s popunjениm d-orbitalama, tj. konfiguraciju od 18 elektrona ( $ns^2 np^6 nd^{10}$ ), npr.:



Na primjer, elektronska je konfiguracija atoma Cu:



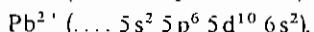
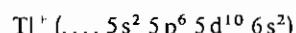
pa je elektronska konfiguracija iona  $\text{Cu}^+$ :



I. posljednja (treća) ljska ima 18 elektrona. Prema kvantnoj mehanici (v. str. 159) i takve elektronske konfiguracije s popunjениm orbitalama, pa čak i one s do polovine popunjениm orbitalama (npr. ion  $\text{Fe}^{3+}$  s 5 elektronima u 3d-orbitalama i ion  $\text{Gd}^{3+}$  sa 7 elektronima u 4f-orbitalama), stabilnije, zbog simetrične raspodjele elektrona po orbitalama (stabilan sferosimetričan prostor vjerojatnosti elektrona oko jezgre):



Na kraju treba navesti još jednu stabilnu elektronsku konfiguraciju iona s tzv. *inertnim elektronskim parom*. Takvu elektronsku konfiguraciju imaju ioni  $\text{Tl}^+$  i  $\text{Pb}^{2+}$ :



## 6.2. Ionska veza

Vidimo da su to ioni sa  $18 + 2$  elektrona, od kojih 2 s-elektrona čine »inertni par«. Uzrok stabilnosti ove elektronske konfiguracije leži u dubokom prodiranju 6s-elektrona (v. str. 159) u blizinu atomske jezgre (visokog naboja). Zbog toga su dva elektrona čvrsto vezana i čine »inertni par«. Kako relativno prodiranje s-elektrona opada s opadanjem vrijednosti  $n$  i kako istodobno opada i nabojski jezgre, to su 5s-elektroni u atomima indija i kositra slabije vezani, odnosno manje inertni. Zbog toga ta dva atoma grade stabilnije ione sa 18 elektrona, uz manje stabilne ione s 18 + 2 elektrona:



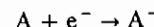
Vidjeli smo da pozitivne ione grade ne samo atomi glavnih elemenata već i atomi prijelaznih elemenata. Atomi glavnih elemenata to čine odbacujući one elektrone iz vanjske elektronske ljske koji su najslabije vezani, dakle s-elektrone i p-elektrone. Kod atoma prijelaznih elemenata situacija nije tako jednostavna. Razlike u energiji s-orbitala i d-orbitala vrlo su male, pogotovo kod teških atoma. Zbog toga je nemoguće predvidjeti koji se elektron otečepljuje iz atoma pri procesu ionizacije. Tek spektroskopska i magnetska mjerena mogu pokazati iz koje se orbitale otečepljuje elektron.

Tako usprkos popunjavanju 4s-orbitale elektronima prije 3d-orbitala (v. str. 154), 4s-elektroni se lakše otečepljuju (odnosno angažiraju u kemijskoj vezi) pri nastajanju iona iz atoma nego 3d-elektroni. Razlog je što su 3d-elektroni jače vezani (veća energija veze, v. str. 187), jer je njihov maksimum radikalne gustoće ( $4\pi r^2 \psi^2$ ) bliže jezgri (v. sl. 5.32). Osim toga, destabilizacija 3d-elektrona zbog zasjenjenja jezgre dubokim prodiranjem 4s-elektrona prema jezgri je nedovoljna da uravnoteži stabilizaciju 3d-elektrona zbog njihova bližeg maksimuma radikalne gustoće jezgri. Isto vrijedi i za 4d-, 5d- i 6d-elektrone, samo što ti imaju sve manju energiju relativno prema 3d-elektronima, jer sve dublje prodiru prema atomske jezgri. Međutim, njihovi maksimumi radikalne gustoće su sve dalje od jezgre. Posljedice toga je, da se elektroni tih viših d-orbitala, pogotovo 5d- i 6d-elektroni pa i 5f-elektroni, lakše angažiraju u kemijskoj vezi nego 3d-elektroni. Zbog toga su maksimalna valentna stanja atoma prijelaznih elemenata 5., 6. i 7. periode stabilna, za razliku od odgovarajućih elemenata 4. periode.

Atomi nadesno u periodnom sistemu imaju velik elektronski afinitet. Naime, elektroni oko atomske jezgre ne zasjenjuju potpuno njezin nabojski i neutralni atom općenito ima stanovit afinitet za elektrone. On, naravno, raste s opadanjem moći zasjenjenja, tj. s porastom efektivnog nabojskog radijusa jezgre, a to znači s porastom atomskega broja unutar iste periode. Nadalje, elektronski afinitet raste s opadanjem radijusa atoma, jer u tom slučaju raste privlačna sila jezgre. Međutim, s opadanjem radijusa atoma odbodna sila već prisutnih elektrona u atomu raste na pridolazeći elektron. U prvom redu, elektronski afinitet je to veći što je atom manji, jer je u tom slučaju privlačna sila jezgre veća, a odbodna sila već prisutnih elektrona manja. Zbog toga tendencija stvaranja negativno nabijenog iona kod ionske veze opada unutar iste skupine s porastom atomskega broja. Dakle, fluorov atom ima veću tendenciju stvaranja iona  $\text{F}^-$  nego što ima atom joda da stvari ion  $\text{I}^-$ . Međutim, elektronski afinitet atoma klora veći je nego atoma fluora zbog jačeg odbijanja elektrona elektronskog oblaka malog fluorova atoma. Atomi pri kraju određene periode (halogeni elementi) mogu primiti 1 elektron u p-orbitalu valentne ljske. Atomi sljedećih elemenata naliževo u istoj periodi mogli bi primiti 2, 3 i više elektrona. No tendencija

primanja drugog elektrona mnogo je manja nego prvog, jer drugi elektron dolazi na već negativno nabijen ion. Zbog toga se ion  $F^-$  stvara lako, ion  $O^{2-}$  mnogo teže, ion  $N^{3-}$  vrlo teško, dok ion  $C^{4-}$ , isto kao i ion  $C^{4+}$  nije poznat. Naravno da je ta težnja za stvaranjem više nabijenih negativnih iona kod atoma elemenata koji su niže u skupini još manja, tako da možemo prepostaviti da se ion  $Bi^{3-}$  stvara još mnogo teže od iona  $N^{3-}$ .

Elektronske afinitete atoma teško je eksperimentalno odrediti. Vezanje elektrona prema relaciji



može se zbirati uz oslobadanje energije, i taj proces je spontan. U tom slučaju je promjena energije sistema, tj. elektronski afinitet,  $E_a$ , negativan (prema termodynamičkoj konvenciji, v. str. 553). Takav slučaj imamo kod ovih atoma:

	$E_a/\text{eV}$
$F + e^- \rightarrow F^-$	-3,34
$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$	-3,61
$Br + e^- \rightarrow Br^-$	-3,36
$I + e^- \rightarrow I^-$	-3,06
$H + e^- \rightarrow H^-$	-0,76

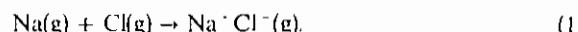
Ako se reakcija vezanja elektrona provodi uz dovođenje energije, proces nije spontan i elektronski afinitet je pozitivan, npr.:

	$E_a/\text{eV}$
$O + e^- \rightarrow O^-$	-1,46
$O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$	+8,1
$O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	+6,6
$S + e^- \rightarrow S^-$	-2,08
$S^- + e^- \rightarrow S^{2-}$	+6,1
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	+4,0

Odatle je razumljivo ono što je rečeno o tendenciji nastajanja negativnih iona s višim nabojem. No i takvi negativni ioni s višim nabojem (na primjer  $O^{2-}$  i  $S^{2-}$ ) mogu se stabilizirati u ionskoj kristalnoj rešetki (oslobađanjem energije kristalne rešetke, v. str. 194) ili solvatacijom u otopini (oslobađanjem energije solvatacije, v. str. 392. i 407).

Možemo, dakle, kazati da ionsku vezu stvaraju atomi tipičnih metala s atomima tipičnih nemetala. Što su ta dva svojstva izrazitija, to je nastali ionski spoj stabilniji. Zbog toga su tipični ionski spojevi spojevi alkalijskih elemenata s halogenim elementima, tj. alkalijski halogenidi. Tipični ionski spojevi nazivaju se i tipičnim solima.

Kazali smo da se atomi međusobno vežu zbog toga što ionska veza omogućuje spojenim atomima da postignu niže energijsko stanje. Na primjeru nastajanja ionskog para  $Na^+Cl^-$  iz atoma Na i Cl pokazat ćemo da ionski par  $Na^+Cl^-$  ima stvarno manji sadržaj energije (niže energijsko stanje) nego atomi Na + Cl. Uzmimo da natrij u plinovitu stanju reagira s klorom u plinovitu stanju i da pri tom nastaje ionski par  $Na^+Cl^-$  u plinovitu stanju prema kemijskoj jednadžbi:



## 6.2. Ionska veza

Neka tijekom tog kemijskog procesa dođe do promjene energije  $\Delta E$ . Ako nastali sistem  $Na^+Cl^-(g)$  ima manju energiju od početnog sustava ( $Na(g) + Cl(g)$ ), promjena energije  $\Delta E$  je negativna i navedeni proces (1) odvija se sam od sebe slijeva udesno, tj. u smislu nižega energetskog stanja. Iz poznate energije ionizacije atoma Na(g) i poznatoga elektronskog afiniteta atoma Cl(g), kao i iz promjene potencijalne energije nastajanja ionskog para  $Na^+Cl^-(g)$ , možemo izračunati promjenu energije reakcije (1).

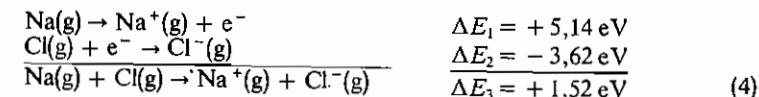
Za uklanjanje elektrona s atoma Na(g) treba utrošiti energiju ionizacije  $E_i = +5,14 \text{ eV}$ , dakle:



Pri vezanju elektrona u atomu Cl(g) oslobađa se energija jednaka elektronskom afinitetu klora i iznosi  $E_a = -3,61 \text{ eV}$ , dakle:



Ako se nastali ioni  $Na^+(g)$  i  $Cl^-(g)$  ne bi spojili u ionski par  $Na^+Cl^-(g)$ , promjena energije nastajanja iona  $Na^+(g)$  i  $Cl^-(g)$  iz atoma Na(g) i Cl(g) bila bi jednaka zbroju jednadžbi (2) i (3):



Vidimo, dakle, da proces nastajanja slobodnih iona  $Na^+(g)$  i  $Cl^-(g)$  iz atoma Na(g) i Cl(g) nije spontan i da bi do njega došlo treba utrošiti energiju od +1,52 eV, što znači da je sistem slobodnih atoma Na(g) i Cl(g) stabilniji od sistema slobodnih iona  $Na^+(g)$  i  $Cl^-(g)$  usprkos nastaloj stabilnoj elektronskoj konfiguraciji.

Međutim, nastali ioni  $Na^+(g)$  i  $Cl^-(g)$  ne ostaju slobodni, već se zbog suprotnih naboja vežu u ionski par  $Na^+Cl^-(g)$ . Pri tom se oslobađa potencijalna energija prema izrazu (3-9):

$$\Delta E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r_e}$$

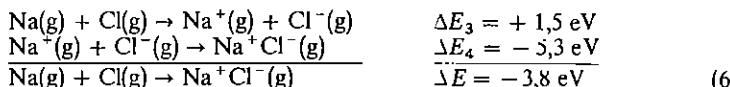
gdje je  $r_e$  udaljenost između jezgara spojenih iona i iznosi  $2,76 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (što je nađeno spektroskopskim mjerjenjima). Kako su posrijedi iona s jednostrukim elementarnim naboljima, to je  $Q_1 = -Q_2 = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ili  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$  pa je oslobodena energija pri nastajanju ionskog para  $Na^+Cl^-(g)$ :

$$\begin{aligned} \Delta E &= - \frac{9 \cdot 10^9 \text{ kg m}^3 \text{ s}^{-4} \text{ A}^{-2} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As})^2}{2,76 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = -8,4 \cdot 10^{-19} \text{ J} = \\ &= -8,4 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \left( \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \right) = -5,3 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Drugim riječima, pri nastajanju ionskog para  $Na^+Cl^-(g)$  iz slobodnih iona  $Na^+(g)$  i  $Cl^-(g)$  oslobada se energija od -5,3 eV, tj.:



Odatle izlazi da je promjena energije pri nastajanju ionskog para  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{g})$  iz atoma  $\text{Na}(\text{g})$  i  $\text{Cl}(\text{g})$ :



Prema tome, pri nastajanju ionskog para  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{g})$  iz atoma  $\text{Na}(\text{g})$  i  $\text{Cl}(\text{g})$  oslobođa se energija  $-3,8 \text{ eV}$  i ionski je par  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{g})$  energijski stabilniji od nepovezanih atoma  $\text{Na}(\text{g})$  i  $\text{Cl}(\text{g})$ .

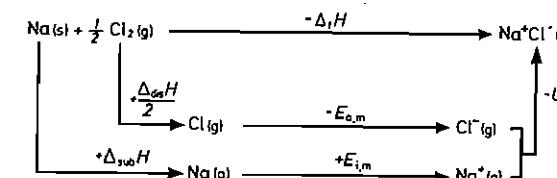
Razmatrajući ovo nismo uzeli u obzir da pri nastajanju ionskog para  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  dolazi do izražaja ne samo privlačna sila između suprotno nabijenih iona već i odbojna sila elektronskih oblaka spojenih iona, koja raste s opadanjem razmaka između spojenih iona. Očito je da zbog tih dvaju suprotnih utjecaja inora postojati određeni razmak između spojenih atoma, na kojem su odbojna i privlačna sila u ravnoteži jednake. Ta *ravnotežna medunuklearno udaljenost* je upravo navedeni razmak  $r_e$ , na kome se nalaze međusobno spojeni atomi.

Vidimo da je za stvaranje stabilne ionske veze najvažniji faktor coulombsko privlačenje suprotno nabijenih iona. Kako energija oslobođena zbog tog privlačenja iznosi općenito 5 do 10 eV, ona je dovoljna da znatno nadmaši utrošenu energiju za prijelaz elektrona s atoma elektron-donora na atom elektron-akceptora. To je razlog da nastaje vrlo jaka ionska veza.

Razmatrajući stvaranje energijski stabilne ionske veze, uzeli smo u obzir da nastaje ionski par u plinovitom stanju. Plinovito stanje ionskih spojeva postoji, međutim, samo na visokim temperaturama. Na sobnoj temperaturi ionski su spojevi kristalizirane tvari (v. str. 41) u čijoj su kristalnoj rešetki strukturne jedinice – nabijeni ioni pravilno raspoređeni, tako da se suprotno nabijeni ioni nalaze koordinirani oko određenog iona, a istovrsno nabijeni ioni nalaze se na točno određenom razmaku. Drugim riječima, ionski spojevi kristaliziraju u zbijeno složenim strukturama (v. str. 45). Prema tome, ionske spojeve redovito dobivamo iz elemenata u kristaliziranom stanju, koje je energijski siromašnije od plinovitog stanja. Zato lako možemo zaključiti da će oslobođena energija pri nastajanju ionske veze u ionskim kristalima biti još veća nego pri nastajanju ionskog para u plinovitom stanju. Energija koja se oslobođa pri nastajanju jednog mola kristala iz pojedinačnih iona (na beskonačnoj udaljenosti) u plinovitom stanju naziva se *energijom (kristalne) rešetke*.

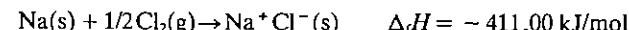
Eksperimentalno je vrlo teško ili uopće nemoguće odrediti energiju kristalne rešetke. Isparavanjem, naime, ionskog kristala obično nastaju ionski parovi, a ovi dalje disociraju na atome, a ne na pojedinačne ione. Zato se ta energija obično izračunava tzv. *Born-Haberovim kružnim procesom* ili *ciklusom Hessova zakona*. Izračunavanje energije rešetke Born-Haberovim kružnim procesom temelji se na termodinamičkom principu (v. str. 555) da prilikom prijelaza nekog kemijskog sistema iz određenog početnog stanja u određeno konačno stanje ukupna oslobođena (ili apsorbirana) energija ne ovisi o putu reakcije; ona je ista bez obzira na to zbiva li se reakcija u jednom stupnju ili u više njih (*Hessov zakon*). Tako kristalizirani natrij-klorid,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$  može nastati iz elemenata  $\text{Na}(\text{s})$  i  $\text{Cl}_2(\text{g})$  preko dva puta, kako je prikazano na sl. 6.1.

## 6.2. Ionska veza



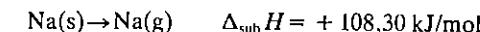
Sl. 6.1. Born-Haberov kružni proces

Jedan put obuhvaća izravno spajanje  $\text{Na}(\text{s})$  i  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , pri čemu se oslobođa toplinska energija od  $411,00 \text{ kJ/mol}$ . Zato se ta količina topline naziva *topljinom nastajanja ili entalpijom nastajanja* (v. str. 555) od  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$ , tj. za toliku količinu topline manji je sadržaj topline od  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$ , nego sistema  $\text{Na}(\text{s})$  i  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . Entalpiju, odnosno promjenu entalpije označujemo  $\Delta H$ , pa je reakcija spajanja natrija i kloru u kristalizirani natrij-klorid toplina nastajanja  $\Delta_f H = -411,00 \text{ kJ/mol}$ . Prema tome, taj prvi, izravni put spajanja  $\text{Na}(\text{s})$  i  $\text{Cl}_2(\text{g})$  u kristalizirani  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$  možemo prikazati ovom jednadžbom:

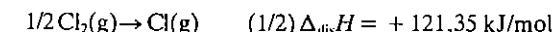


Drugi, posredni put nastajanja  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$  iz  $\text{Na}(\text{s})$  i  $\text{Cl}_2(\text{g})$  može obuhvatiti ove procese:

(1)  $\text{Na}(\text{s})$  prevedemo u plinsko stanje  $\text{Na}(\text{g})$  dovođenjem *entalpije sublimacije* ( $\Delta_{\text{sub}} H$ ):



(2) Diatomske molekule  $\text{Cl}_2(\text{g})$  disociramo u atome  $\text{Cl}(\text{g})$  dovođenjem *entalpije disocijacije* ( $\Delta_{\text{dis}} H$ ):



Entalpija disocijacije molekule predstavlja *energiju veze* koja se oslobođa pri spajanju atoma u molekulu (v. str. 297).

(3) Ioniziramo  $\text{Na}(\text{g})$  u  $\text{Na}^+(\text{g})$  dovođenjem energije ionizacije ( $E_i$ ):



Naiime, za ionizaciju jednog atoma  $\text{Na}(\text{g})$  potrebna je energija ionizacije (v. str. 136) od  $E_i = +5,14 \text{ eV}$ , pa je molarna energija ionizacije  $L \cdot E_i = E_{i,m}$ :

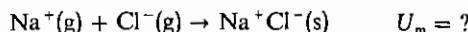
$$E_{i,m} = 5,14 \text{ eV} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 495,59 \text{ kJ/mol}$$

(4) Prevedemo elektron na atom  $\text{Cl}(\text{g})$  pri čemu se oslobođi energija  $E_a$  (elektronski afinitet):

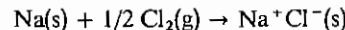


Analognim računom kao kod (3) možemo izračunati  $E_{a,m}$  u  $\text{kJ/mol}$ . ako je  $E_a = -3,62 \text{ eV}$ .

(5) Kondenziramo 1 mol iona  $\text{Na}^+(\text{g})$  i iona  $\text{Cl}^-(\text{g})$  u 1 mol kristaliziranog  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$ , pri čemu se oslobodi energija kristalne rešetke ( $U_m$ ):



Prema tome, sumiranjem procesa od (1) do (5) dobijemo:



$$\Delta_f H = \Delta_{\text{sub}}H + \frac{1}{2}\Delta_{\text{dis}}H + E_{i,m} + E_{a,m} + U_m,$$

odnosno

$$U_m = \Delta_f H - \Delta_{\text{sub}}H - \frac{1}{2}\Delta_{\text{dis}}H - E_{i,m} - E_{a,m} = -786,51 \text{ kJ/mol}.$$

tj. iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti za  $\Delta_f H$ ,  $\Delta_{\text{sub}}H$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H$ ,  $E_{i,m}$  i  $E_{a,m}$  možemo primjenom Born-Haberova kružnog procesa (sl. 6.1) izračunati energiju rešetke. Možemo li, međutim,  $U_m$  odrediti eksperimentalno, onda možemo primjenom Born-Haberova kružnog procesa izračunati  $E_{a,m}$ , koju je također teško eksperimentalno odrediti.

Dobivena vrijednost energije kristalne rešetke od  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$ , tj.  $U_m = -786,51 \text{ kJ/mol}$ , mora biti veća, kako smo već zaključili, od energije koja se oslobada nastajanju 1 mola ionskih parova  $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{g})$ . Ova posljednja iznosi (v. str. 192):

$$-3,8 \text{ eV} \cdot 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -364,80 \text{ kJ/mol},$$

što je u skladu s prethodnim zaključkom. Razlika za otprilike 400 kJ/mol pokazuje da je vrlo velika stabilnost ionske kristalne rešetke natrij-klorida.

Energija kristalne rešetke je, dakle, mjera stabilnosti iona u kristalnom stanju. Na temelju svega što smo do sada rekli o stvaranju ionske kristalne rešetke lako možemo zaključiti da su glavni faktori o kojima ovise energija kristalne rešetke: (1) veličina naboja iona ( $z_+$  i  $z_-$ ), (2) ravnotežna udaljenost najbližih susjednih iona ( $r_c = r_+ + r_-$ ), (3) odbojne sile naboja elektronskih oblaka iona koji su u međusobnom »dodiru« i (4) međusoban utjecaj svih iona, koji ovise o vrsti (geometriji) kristalne rešetke, kako je prvi pokazao E. MÄDELUNG. Uzveši sve to u obzir, uspjeli su M. BORN, J. E. MAYER i A. LANDÉ izvesti izraz za izračunavanje energije kristalne rešetke ( $U_m$ ), uz pretpostavku da se ionske sfere zamijene točkastim električnim nabojsima. Tada je oslobodena potencijalna energija ( $E_p$ ) dana izrazom (6-2):

$$E_p = -\frac{(z_+ + z_-)(z_-)}{4\pi\epsilon_0 r_c} \quad (6-2)$$

Kako na promatrani ion djeluju Coulombovim silama svi ioni u kristalnoj rešetki, očito je oslobodena potencijalna energija veća od one iz izraza (6-2). To međusobno djelovanje ostalih iona jest konstantno za određenu geometriju (vrstu) kristalne rešetke i naziva se Madelungovom konstantom ( $M$ ). Znači da je Madelungova konstanta broj veći od jedan i da mu vrijednost ovise o vrsti kristalne rešetke. Tako se, na primjer, može izračunati za kristalnu rešetku natrij-klorida da je Madelungova konstanta  $M = 1,748$ , dok je za kristalnu rešetku aluminij-

## 6.2. Ionska veza

-oksida (korunda)  $M = 4,172$ . Prema tome, oslobođena potencijalna energija iona u kristalnoj rešetki je:

$$E_p = -\frac{z_+ z_- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r_c}, \quad (6-3)$$

odnosno molarna energija je:

$$E_{p,m} = -\frac{z_+ z_- e^2 M L}{4\pi\epsilon_0 r_c}. \quad (6-4)$$

Zatim je potrebno uzeti u obzir Bornovu energiju međusobnog odbijanja elektronskih oblaka iona koji su u »dodiru«. Očito je Bornova energija suprotnog predznaka. Uzveši i to u obzir dobivamo Born-Mayer-Landéovu jednadžbu za ukupnu energiju kristalne rešetke ( $U_m$ ):

$$U_m = -\frac{z_+ z_- e^2 M L}{4\pi\epsilon_0 r_c} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (6-5)$$

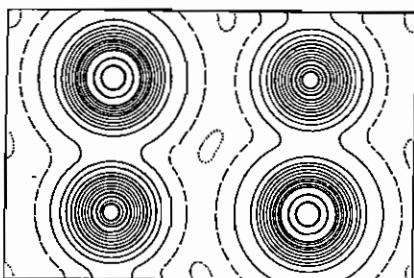
gdje je  $n$  Bornov eksponent, koji je također konstanta. On ovisi o geometriji kristala i veličini iona. Fizičko je značenje Bornova eksponenta  $n$  što se može dobiti iz mjeranja stlačivosti (kompresibilnosti) kristala, tj. iz mjerena otpora što ga pružaju ioni kada ih se nastoji više približiti tlačenjem kristala. Što su ioni veći, imaju relativno veću elektronsku gustoću, a time i veću vrijednost od  $n$ . Tako za kristalnu rešetku natrij-klorida  $n$  iznosi 9,1 a za natrij-bromid 9,5. Odatle se lako može zaključiti da Bornova energija odbijanja iznosi nešto više od 10% kulonske energije privlačenja.

Uvrstimo li u jednadžbu (6-5) odgovarajuće vrijednosti, npr. za slučaj kristalne rešetke natrij-klorida:  $z_+ = z_- = 1$ ,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ ,  $M = 1,748$ ,  $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $1/4\pi\epsilon_0 = 8,988 \cdot 10^9 \text{ kg m}^3 \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-4}$ ,  $r_c = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  i  $n = 9,1$ , dobije se za energiju kristalne rešetke natrij-klorida  $U_m = -783,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ , što se dobro slaže s vrijednošću od  $-786,51 \text{ kJ mol}^{-1}$  dobivenom eksperimentalno iz Born-Haberova kružnog procesa. Veća razlika između teorijski izračunate i termokemijske energije kristalne rešetke upućuje na to da je veza između strukturnih jedinica kristalne rešetke djelomično i kovalentnog karaktera (v. str. 255). Na kraju treba spomenuti da je A. F. KAPUSTINSKI izveo jednadžbu za izračunavanje energije kristalne rešetke kod koje nije potrebno znati ili pretpostaviti vrstu kristalne rešetke.

Uzveši u obzir jednadžbu (6-5), lako možemo zaključiti da energija kristalne rešetke, a time i vjerojatnost nastajanja ionskog kristala prvenstveno raste s porastom naboja iona i s opadanjem međuionske udaljenosti, tj. s opadanjem radijusa iona. To je, na primjer, razlog da kloridi zemnoalkalijskih elemenata (v. str. 891) grade ionske rešetke s manjim divalentnim, a ne većim monovalentnim metalnim ionima (npr.  $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}_2^-(\text{c})$ ).

Općenita svojstva ionskih spojeva rezultiraju iz prirode ionske veze:

1. Veza između iona posve je električne prirode. Postojanje iona dokazano je strukturnom analizom s rendgenskim zrakama, i to ne samo položaj iona u ionskom kristalu već i raspodjela gustoće elektrona (Fourierov dijagram) koja točno odgovara onoj što se očekuje za dotični slučaj. Na primjer, u kristalu



Sl. 6.2. Fourierov dijagram natrij-klorida: raspodjela elektronskih gustoća oko iona  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (konture konstantne elektronske gustoće)

natrij-klorida nađeno je oko iona  $\text{Na}^+$  9,98 elektrona a oko iona  $\text{Cl}^-$  17,72 elektrona, što se vrlo dobro slaže sa 10, odnosno 18 elektrona oko iona  $\text{Na}^+$ , odnosno iona  $\text{Cl}^-$  (sl. 6.2).

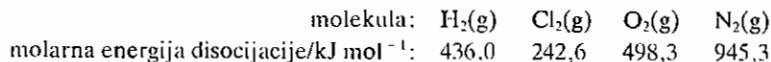
2. Ionska veza zbog svoje električne prirode nije usmjerena u prostoru, već električno privlačenje djeluje oko cijelog iona i ionski spojevi kristaliziraju u zbijeno pakovanim strukturama, kao natrij-klorid.

3. Zbog jakog električnog privlačenja suprotno nabijenih iona kristali su prilično tvrdi s visokim talištem i vrelištem.

4. Ionski spojevi su obično lako topljni u vodi. Vodena otopina provodi električnu struju, jer se u njoj nalazi slobodan ion (v. str. 406). I rastaljene soli provode električnu struju jer su se ioni dovodenjem toplinske energije oslobodili međusobne veze.

### 6.3. KOVALENTNA VEZA

Postoji vrlo mnogo kemijskih spojeva, osobito ugljika, koji nemaju navedene karakteristike ionskih spojeva, pa ne posjeduju ionsku vezu među atomima. Osim toga, znamo da su molekule plinovitih elementarnih tvari (osim plemenitih plinova) sastavljene od dvaju istovrsnih atoma koji su međusobno čvrsto povezani. Dok je npr., najvjerojatniji dijametar vodikova atoma veći od 100 pm, razmak između jezgara dvaju atoma u vodikovoj molekuli samo je 74 pm. Isto tako je razmak između atoma joda u molekuli saino 267 pm, a najmanji razmak između atoma joda u različitim molekulama 354 pm. Prema tome, ta vcea čak između dvaju istovrsnih atoma mora biti dovoljno jaka. To se uostalom vidi i po prilično velikim energijama disocijacije, koje su potrebne da se molekule rastave na atome:  $\text{A}_2 \rightarrow 2\text{A}$ . Na primjer:



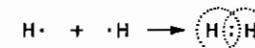
Očito, dakle, postoji još jedna vrsta veze među atomima, koja nije ionske prirode. Kako je daleko univerzalnija od ionske veze, nazvao ju je G. N. LEWIS *kemijskom vezom*. Danas nazivamo tu vezu između atoma u molekulama *kovalentnom vezom* (lat. *con* = s ili su), a upotrebljava se i naziv *veza elektronskog para*, zatim *atomska veza*, pa i *homopolarna veza* (grčki *homoiós* = jednak) da se pokaže razlika od heteropolarne veze.

### 6.3. Kovalentna veza

**6.3.1. Lewisove strukture.** Prema klasičnoj Lewisovoj oktetnoj teoriji valencije kovalentna veza nastaje također iz nastojanja atoma da međusobno povezani postignu stabilniju elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina, odnosno oktet. Zbog toga kod kovalentne veze, za razliku od ionske veze, atom ne predaje elektrone drugom atomu, već svaki od njih daje po jedan elektron i stvore jedan zajednički elektronski par ili više. Ti zajednički elektronski parovi, koji pripadaju i jednoj i drugoj jezgri, povezuju oba atoma, tj. čine između njih atomsku ili kovalentnu vezu. Brojimo li sada nastale zajedničke elektronske parove najprije jednom a onda drugom atomu, imaju oba atoma u molekuli elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina, odnosno oktet, osim pri spajanju atoma vodika, gdje nastaje elektronska konfiguracija helija od dva elektrona (dublet). Dakle, opéenito možemo kazati da kovalentna veza nastaje stvaranjem zajedničkih elektronskih parova.

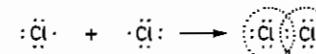
Iako Lewisova deskriptivna oktetna teorija valencije više ne zadovoljava, njezina osnovna postavka stvaranja elektronskih parova ostaje i u modernoj kvantomehaničkoj teoriji valenejje (v. str. 200). Zbog toga se i danas koristimo Lewisovim modelom kemijske veze u slikovitom prikazivanju struktura molekula takozvanim *Lewisovim strukturama*. Povežemo li Lewisovo »pravilo oktet« ili, točnije, »pravilo plemenitog plina« s elektronskom konfiguracijom atoma, možemo kazati da se to pravilo osniva na nastojanju spojenih atoma da je broj elektronskih parova oko atoma jednak broju njegovih valentnih orbitala: za H je 1 (jedna s-orbitala); za s/p-elemente je 4 (jedna s- i tri p-orbitale), odnosno 5 ili 6 za one elemente koji imaju nd valentne orbitale; za prijelazne elemente je  $\leq 9$  (jedna s-, tri p- i pet d-orbitale). Evo nekoliko primjera (daljnje primjere vidi u poglavljju 6.7).

Spajanje atoma kovalentnom vezom možemo, dakle, shematski prikazati vrlo jednostavno Lewisovim simbolima. Na primjer nastajanje molekule vodika od dvaju atoma vodika prikazuje nam ova shema:



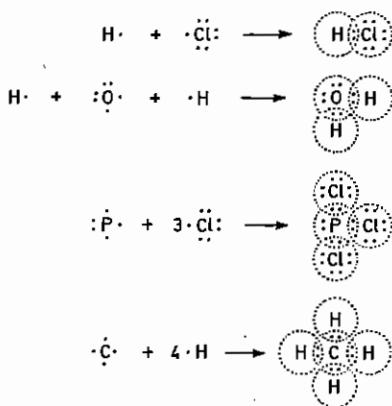
Dakle, svaka jezgra kontrolira oba elektrona zajedničkog elektronskog para, pa svaki atom u molekuli vodika ima elektronsku konfiguraciju helija. Zajednički elektronski par pripada jednom i drugom atomu i tako čini kovalentnu vezu među atomima.

Elektronska konfiguracija klorova atoma jest  $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^5$ . Povežu li se dva klorova atoma zajedničkim elektronskim parom prema ovoj shemi:

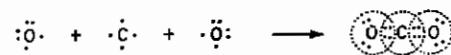


onda svaki atom klor u molekuli klor poprima elektronsku konfiguraciju argonova atoma  $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6$ , odnosno stvore svoj oktet.

Analogno možemo primijeniti navedenu shemu i na stvaranje molekula iz različitih atoma. Tako nastajanje molekula klorovodika ( $\text{HCl}$ ), vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ), fosfor-triklorida ( $\text{PCl}_3$ ) i metana ( $\text{CH}_4$ ) možemo prikazati ovako:

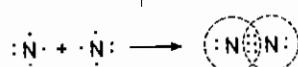


Nastajanje ugljik-dioksida (CO<sub>2</sub>) iz 1 atoma ugljika i 2 atoma kisika možemo prikazati ovom shemom:

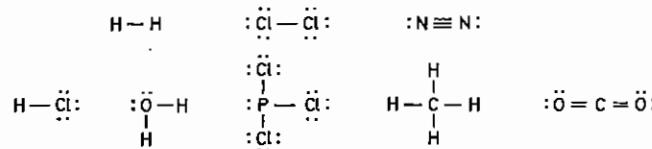


Da se postigne oktet atoma kisika i ugljika u molekuli ugljik-dioksida, moraju nastati po dva zajednička elektronska para između atoma kisika i ugljika, tj. po dvije kovalencije.

U molekuli dušika postoje čak tri elektronska para koji povezuju dva dušikova atoma:



Dakle, svaki zajednički elektronski par čini jednu kovalenciju. Iz navedenih primjera proizlazi da su vodik i klor monokovalentni, jer dijele u kovalentnim spojevima samo jedan elektronski par. Analogno je kisik dikovalentan kada dijeli dva elektronska para, fosfor i dušik su iz istog razloga trikovalentni, a ugljik je tetrakovalentan. Već gotovo 100 godina kemičari običavaju valenciju označavati crticom između vezanih atoma. Elektronska teorija valencije dala je pravo značenje toj oznaci: crtica valencije u kemijskoj formuli uvijek znači zajednički elektronski par. Zbog toga prikazane elektronske strukturne formule ili Lewisove strukture možemo pisati i ovako:



Iz tih Lewisovih struktura lako vidimo koliko elektronskih parova nekog atoma sudjeluje u kovalentnoj vezi, a koliko ih je ostalo kao slobodan ili osamljen elektronski par, koji ne sudjeluje u kemijskoj vezi i koji je označen dvjema točkicama.

A. B. P. LEVER je dao postupak kojim se može izračunati kako su raspodijeljeni valentni elektroni međusobno spojenih atoma na vezujuće i slobodne elektronske parove u slučaju kada za sve atome vrijedi »pravilo plemenitog plina«. Neka je  $h$  broj atoma vodika (koji se povezuje samo jednim elektronskim parom) i neka je  $a$  broj teških atoma (koji se mogu povezati i s dva ili tri elektronska para). Neka ti međusobno spojeni atomi imaju ukupno  $n_e$  valentnih elektrona koji su raspodijeljeni u  $n_v$  vezujućih i  $n_s$  slobodnih elektronskih parova. Onda prema Leveru vrijedi:

$$n_v = h + 4a - (n_e/2)$$

$$n_s = n_e - h - 4a.$$

Uzmimo navedene primjere:

$$\text{HCl}: n_v = 1 + 4 - (8/2) = 1 \\ n_s = 8 - 1 - 4 = 3$$

$$\text{H}_2\text{O}: n_v = 2 + 4 - (8/2) = 2 \\ n_s = 8 - 2 - 4 = 2$$

$$\text{PCl}_3: n_v = 0 + 16 - (26/2) = 3 \\ n_s = 26 - 0 - 16 = 10$$

$$\text{CH}_4: n_v = 4 + 4 - (8/2) = 4 \\ n_s = 8 - 4 - 4 = 0$$

$$\text{CO}_2: n_v = 0 + 12 - (16/2) = 4 \\ n_s = 16 - 0 - 12 = 4$$

$$\text{N}_2: n_v = 0 + 8 - (10/2) = 3 \\ n_s = 10 - 0 - 8 = 2.$$

Ako sada izračunati broj vezujućih i slobodnih elektronskih parova raspodijelimo logikom »pravila plemenitog plina« oko spojenih atoma, dobijemo prije navedene Lewisove strukture.

Naravno da »pravilo plemenitog plina« (svi spareni elektroni) vrijedi za sve spojene atome samo onda kada je ukupni broj valentnih elektrona paran. Ako je taj broj neparan, ostaje u Lewisovoj strukturi nespareni elektron, tj. 1/2 para elektrona. To se očituje i u Leverovu računu, na primjer:

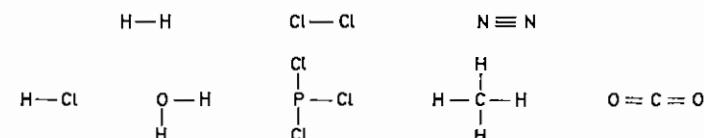
$$\text{NO}: n_v = 0 + 8 - (11/2) = 2 \frac{1}{2} \\ n_s = 11 - 0 - 8 = 3$$

$$\text{NO}_2: n_v = 0 + 12 - (17/2) = 3 \frac{1}{2} \\ n_s = 17 - 0 - 12 = 5,$$

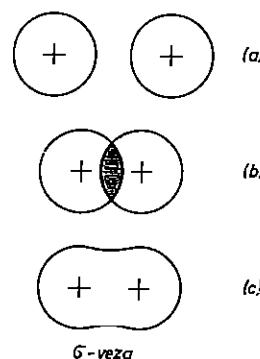
tj. u Lewisovim strukturama NO i NO<sub>2</sub> postoji uz 2 odnosno 3 vezujuća para i 3 odnosno 5 nevezujuća para i po 1 nespareni elektron (= 1/2 para):



Konačno, možemo u formulama izostaviti slobodne elektronske parove i imamo već dugo poznate konstitucijske ili strukturne formule:



Takve strukturne formule, sa slobodnim elektronskim parovima ili bez njih, pokazuju nam kako su pojedini atomi međusobno povezani. Iz običnih empirijskih formula to ne vidimo. Tako iz konstitucijske formule vidimo da je u molekuli vode atom vodika vezan za kisik, a ne za drugi atom vodika, što iz empirijske formule  $H_2O$  ne moramo zaključiti. Ovdje valja naglasiti da se ionska veza nikako ne smije prikazati crticom, jer nam crtica simbolizira samo kovalentnu vezu. Dakle, formula natrij-klorida nije  $Na-Cl$ , već  $Na^+Cl^-$ .



**6.3.2. Kvantnomehanička teorija valencije.** Primjenom kvantne mehanike na teoriju kemijske veze razvile su se dvije teorije ili metode: starija *teorija valentne veze* (engl. valence bond theory) i novija *teorija molekulskih orbitala* (engl. molecular orbital theory).

Sl. 6.3. Nastajanje molekule vodika

Prema jednoj i drugoj teoriji nastaje kovalentna veza između dva atoma tako da se preklapaju ili prekrivaju valne funkcije dva elektrona sa suprotnim spinovima. Najjednostavnije jo možemo prikazati na spajaju dvaju atoma vodika u molekulu vodika (sl. 6.3.a). Približe li se dovoljno (na udaljenost otprilike 0,1 nm) dva atoma vodika koji — kako znamo — imaju svaki po jedan nespareni elektron (tj. paramagnetični su), doći će do preklapanja njihovih atomskih  $1s$ -orbitala (sl. 6.3.b). Posledica toga je da nastane (sl. 6.3.c) stabilna molekula vodika (energija veze 4,72 eV) u kojoj su obje jezgre spojenih atoma na određenoj udaljenosti (74 pm).

*Teorija valentne veze* uzima u početno razmatranje međusobno djelovanje dva atomskih sistema, tj. njihovih valentnih elektrona i prepostavlja da pri kom nastajanja veze ostaju netaknute one atomske orbitale svakog od spojenih atoma koje se ne preklapaju. Drugim riječima, svaki od spojenih atoma zadržava u molekuli svoju »osobnost«. Jedino gubi svoju osobnost (ne razlikuje se od drugog elektrona) po jedan elektron od svakog atoma koji se nalazi u orbitalama što su se preklapile, jer se sada nalaze u vanjskim atomskim orbitalama oba spojena atoma. To svojstvo nerazlikovanja elektrona je posljedica njihove prostorne nelokaliziranosti. Naime, elektrone nekog sistema (atoma, molekule) ne možemo označiti, jer ne možemo pratiti njihovo gibanje i kazati gdje su (Heisenbergov princip neodredenosti, str. 149). Jedino možemo govoriti o vjerojatnosti nalaženja elektrona na određenom mjestu.

*Teorija molekulskih orbitala*, međutim, uzima u obzir sve prisutne elektrone oko jezgre spojenih atoma. Pošto se elektroni moraju kretati u molekuli u skladu s valnom jednadžbom, isto tako kao što moraju zadovoljavati valnu jednadžbu u slučaju nespojenih atoma, to su valne funkcije koje su rješenja valne jednadžbe za molekulu dopuštena energetska stanja za elektrone u molekuli,

### 6.3. Kovalentna veza

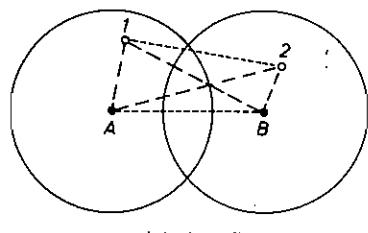
isto kao i u nespojenim atomima. Ta dopuštena energetska stanja elektrona u molekuli nazivaju se *molekulskim orbitalama*. Dakle, elektroni u molekuli posjeduju kvantizirane molekulske orbitale različitih energijskih nivoa, koje pripadaju objema jezgra spojenih atoma. Zato teorija molekulskih orbitala, za razliku od teorije valentne veze, uzima u početno razmatranje konstrukciju molekulskih orbitala iz svih atomskih orbitala spojenih atoma. Tek, nakon toga, u takve molekulске orbitalne ulaze elektroni. Drugim riječima, preklapanjem atomskih orbitala dva (ili više) atoma nastaju molekulске orbitale iz svih atomskih orbitala pojedinačnih atoma, čime spojeni atomi gube svoju osobnost (sl. 6.3.c). Elektroni čiji je broj jednak zbroju elektrona spojenih atoma ulaze zatim u molekulске orbitale koje čine *elektronsku konfiguraciju molekule*. Potpuno analogno kao elektroni u slobodnom atomu i elektroni u molekuli najprije popunjavaju energijski najnižu molekulsku orbitalu, a zatim redom energijski više orbitale. Broj elektrona u nekoj molekulskoj orbitali ograničen je Paulijevim principom zabrane na dva elektrona sa suprotnim spinovima. Degenerirane (iste energije) molekulске orbitale popunjavaju se elektronima s paralelnim spinovima (Hundovo pravilo). Kada su molekulске orbitale popunjene, one čine, potpuno analogno kao i u atomu, zatvorene elektronske skupine.

Obje navedene teorije mogu dobro poslužiti za tumačenje stabilnosti, svojstava i strukture molekula. Teorija valentne veze jednostavnija je, ali slaba joj je strana da ne može rastumačiti magnetska svojstva molekula i kvantitativno obuhvatiti njihovo energijsko stanje. Zato ćemo se služiti uporedo objema teorijama. Zbog naglog razvoja teorije molekulskih orbitala i njegove sve veće primjene elementarno ćemo je prikazati.

**6.3.3. Teorija valentne veze.** W. HEITLER i F. LONDON (1927) prvi su predložili metodu kvantno-mehaničke obrade kemijske veze u molekuli vodika. Njihova metoda poznata je pod imenom *teorija valentne veze* ili *valentnih struktura*, koju je dalje razvio L. PAULING. Za svoja istraživanja prirode kemijske veze dobio je 1954. Nobelovu nagradu za kemiju.

Promotrimo sistem od dva odijeljena atoma vodika A i B. Njihovi su elektroni 1 (od atoma A) i 2 (od atoma B) sa suprotnim spinovima. Odgovarajuće valne funkcije su  $\psi_{A(1)}$  i  $\psi_{B(2)}$ . Približavanjem atoma djeluju međusobno jezgre A i B i elektroni 1 i 2 Coulombovim privlačnim i odbojnim silama (sl. 6.4.):

Sl. 6.4. Električne sile u molekuli vodika. Jezgre A i B i elektroni 1 i 2.



— privlačne sile  
- - - - odbojne sile

- (a) međusobno privlačenje jezgre A i elektrona 1
- (b) " " " " A " " 2
- (c) " " " " B " .. 2
- (d) " " " " B " .. 1
- (e) " odbijanje elektrona 1 i 2
- (f) " " " " jezgara A i B.

Zbog međusobnih privlačenja od (a) do (d) pada energija sistema, kako se približavanjem atoma smanjuje razmak između jezgara. Međutim, kada se smanjuje razmak između jezgara A i B, raste energija sistema zbog međusobnih odbijanja pod (e) i (f).

Ako postoji određeni razmak između jezgara A i B na kojem je energija sistema najniža (privlačne sile više nego kompenziraju odbojne sile), dolazi do povezivanja promatrana dva atoma vodika u molekulu vodika. Taj uvjet mora zadovoljiti molekulska valna funkcija  $\psi$  koja predstavlja ponašanje oba elektrona u molekuli vodika. Drugim riječima, rješenjem molekulske valne funkcije  $\psi$  energija sistema kao funkcija razmaka između jezgara mora imati minimum. Eksperimentom je nađeno da taj minimum mora biti kod razmaka jezgara 74 pm, a energija sistema pri tom iznosi  $-4,72$  eV u odnosu na slobodne, beskonačno udaljene atome.

Kada su dva atoma vodika A i B s pripadajućim elektronima 1 i 2 toliko međusobno udaljeni da ne djeluju jedan na drugog, ponašanje njihovih elektrona određeno je valnim funkcijama  $\psi_{A(1)}$  i  $\psi_{B(2)}$ . Približe li se atomi toliko da djeluju jedan na drugog (ali se još uvijek nisu spojili u molekulu vodika), valna funkcija  $\psi$  koja obuhvaća ponašanje oba elektrona jednaka je umnošku njihovih valnih funkcija:

$$\psi = \psi_{A(1)} \psi_{B(2)}. \quad (6-6)$$

Dakle ta valna funkcija je dobra za  $r_{AB} \rightarrow \infty$ .

Međutim, kada približavanjem atoma dođe do njihova spajanja u molekulu, oba elektrona 1 i 2 jednako pripadaju obim jezgrama A i B. Tada više ne možemo govoriti o elektronu 1 i elektronu 2, jer ih ne možemo razlikovati iz već spomenutih razloga. Uvezši u obzir ovo svojstvo nerazlikovanja elektrona (tj. elektron 2 je i u atomu A, a elektron 1 i u atomu B) dalji su Heitler i London molekulsku valnu funkciju  $\psi$  molekule vodika:

$$\psi = \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} + \psi_{A(2)} \psi_{B(1)}. \quad (6-7)$$

Vidimo da bi u odnosu prema valnoj funkciji (6-6) upravo drugi član valne funkcije (6-7) morao pridonijeti vezi između dva atoma. To, međutim, ne treba doslovno shvatiti, jer je manjak »izmjene« u funkciji (6-6) jedino rezultat naše netočnosti da se približimo ispravnoj molekulskoj valnoj funkciji. Kako je poboljšanje funkcije rezultat »izmjene mjesto« elektrona, to se povećanje energije veze, tj. energija koja odgovara funkciji (6-7) često naziva *energijom izmjene* (engl. exchange energy). Fizička slika energije izmjene vjerojatno je u tome da do smanjenja energije sistema dvaju atoma dolazi zbog povećanja volumena prostora u kojem se gibaju elektroni, čime se smanjuje njihovo međusobno odbijanje. Ako su, naime, u molekuli dva elektrona, onda jedan od njih u svakom trenu nastoji izbjegi prostor u kojem se nalazi drugi elektron. Elektroni nastoje uskladiti (korelirati) svoje gibanje zbog međusobnog odbijanja. Kroz izvjesni vremenski razmak uskladi se gibanje jednog elektrona s gibanjem drugog elektrona. Razlika između stvarnog i prosječnog odbijanja medju elektronima jest tzv. *elektronska korelacija*.

Molekulska valna funkcija Heitlera i Londona kvalitativno potpuno zadovoljava ranije navedene uvjete. Međutim, izračuna li se iz te funkcije minimum

### 6.3. Kovalentna veza

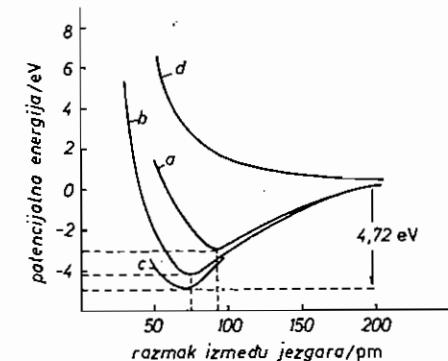
na krivulji koja prikazuje energiju kao funkciju razmaka između jezgara, on nije kod 74 već 87 pm, a energija veze je 3,14 eV, umjesto 4,72 eV (sl. 6.5).

Očito je da razlika između računa i pokusa ukazuje da se moraju uzeti u obzir i daljnji međusobni utjecaji jezgara A i B i elektrona 1 i 2. Tako elektroni zasjenjuju jedan drugoga, i *djelujući atomski broj  $Z^*$*  nešto je manji od  $Z$ . Znači da se valne funkcije  $\psi_A$  i  $\psi_B$  u molekulskoj valnoj funkciji  $\psi$  moraju uskladiti zbog zasjenjenja drugog elektrona.

Nadalje, elektroni se ne moraju izmjenjivati istovremeno. Možemo pretpostaviti da se u odredenom trenutku nalaze oba elektrona uz jednu jezgru. Taj dio molekule onda je negativno nabijen, dok je drugi dio pozitivno nabijen. Takav slučaj je manje vjerojatno zbog međusobnog odbijanja elektrona, pa ga zato razmatramo s manje vjerojatnosti. Prema tome možemo kazati da je veza između atoma vodika u molekuli vodika ne samo kovalentnog (H-H) već i ionskog karaktera ( $H^-H^+$  i  $H^+H^-$ ), zbog ovakvog ponašanja elektrona. Uvezši sve to u obzir molekulskoj valnoj funkciji možemo dati ovaj oblik:

$$\psi = \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} + \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} + \lambda \psi_{A(1)} \psi_{A(2)} + \lambda \psi_{B(1)} \psi_{B(2)} \quad (6-8)$$

gdje je  $\lambda < 1$  zbog manje vjerojatnosti doprinosa ionske strukture vezi molekule. Račun izведен na temelju ove molekulske valne funkcije daje vrijednost za energiju veze 4,02 eV i za razmak između jezgara 75 pm (sl. 6.5), što je vrlo blizu eksperimentalnim vrijednostima.



Sl. 6.5. Krivulje energije kao funkcije razmaka između jezgara za molekulu vodika:  
(a) Heitler i London; (b) proširena valna funkcija; (c) eksperimentalna krivulja; (d) istosmjerne spinovi.

Vidimo da je molekulsku valnu funkciju  $\psi$  kombinacija dviju ili više valnih funkcija, od kojih svaka samo djelomično opisuje molekulu. Međutim, kako strukturu molekule vodika opisuje samo jedna jedina molekulsku valnu funkciju  $\psi$ , to molekula vodika ima jednu jedinu strukturu. Ta je struktura, kažemo, *rezonantni hibrid* kovalentne i ionske strukture. Znači da je energija rezonantne strukture niža (naime, iz izraza 6-8 slijedi da energija veze raste, pa energija molekule opada, kada se uzme u obzir rezonantna struktura) od energije bilo koje pojedinačne strukture rezonantnog hibrida (str. 300). O rezonanciji bit će još govora (str. 248).

Kazali smo da molekulsku valnu funkciju  $\psi$  zahtijeva suprotnost spinova elektrona. Kada su spinovi isti, valna funkcija ima oblik

$$\psi_{A(1)} \psi_{B(2)} - \psi_{A(2)} \psi_{B(1)}$$

Ovaj izraz odgovara stalnom porastu odbojnih sila između jezgara koji se povećava kako se smanjuje njihov razmak (sl. 6.5). Drugim riječima, u tom slučaju ne dolazi do povezivanja elektrona.

**6.3.4. Teorija molekulskih orbitala.** Teorija molekulskih orbitala uzima da iz atomskih orbitala dvaju atoma nastaju molekulske orbitale, kada se atomski jezgre nalaze na određenom razmaku (ravnotežni razmak). U nastale zajedničke molekulske orbitale ulaze zatim elektroni spojenih atoma. Kako su elektroni u molekuli pretežno bliže jednoj ili drugoj jezgri (tj. kontrolira ih jedna ili druga jezgra), očito je da je ponašanje jednog elektrona u molekulskoj orbitali skoro isto kao i u njegovoj atomskoj orbitali (gdje je također kontroliran od jedne jezgre). Kada je, dakle, elektron u blizini jezgre A, onda mora biti molekulská orbitala (MO) slična atomskoj orbitali slobodnog atoma, tj.  $\psi_A$ . Naravno, uz pretpostavku da se zanemari utjecaj drugog elektrona (tj. da se zanemari elektronska korelacija). Zato se takva molekulská orbitala naziva *jednoelektronskom molekulskom orbitalom*. Isti tako, kada je elektron u blizini jezgre B, mora biti molekulská orbitala slična atomskoj orbitali  $\psi_B$ . Prema tome, ukupna molekulská orbitala  $\psi_{MO}$  mora imati karakteristike zasebnih atomskih orbitala  $\psi_A$  i  $\psi_B$ . Zato iz dvije atomske orbitale  $\psi_A$  i  $\psi_B$  nastaju linearnom kombinacijom, tj. njihovim zbrajanjem i odbijanjem (analogno zbrajanju i odbijanju amplituda preklapljenih valova, v. str. 63 i sl. 3.21), dvije *jednoelektronske molekulskе orbitale*:

$$\psi_{MO} = \psi_A + \psi_B \quad (6-9)$$

$$\psi_{MO}^* = \psi_A - \psi_B \quad (6-10)$$

Naime, dvije atomske orbitale (iz kojih nastaju preklapanjem molekulskе orbitale) ukupno mogu primiti četiri elektrona. Znači da i linearnom kombinacijom tih dviju atomskih orbitala moraju nastati dvije molekulske orbitale, koje ukupno mogu primiti četiri elektrona (Paulijev princip općenito vrijedi za svaku orbitalu). Prema tome, linearna kombinacija dviju atomskih orbitala mora biti njihov zbroj i razlika (jednadžbe 6-9 i 6-10). To je tzv. *princip održanja orbitala*. Uostalom, preklapanje dviju atomskih orbitala može se matematički jednako dobro prikazati zbrojem i razlikom njihovih valnih funkcija. Taj postupak poznat je pod imenom *metoda linearne kombinacije atomskih orbitala* i kratko se označuje (prema engl.) s LCAO. O značenju razlike ovih dviju vrsta molekulskih valnih funkcija govorit ćemo malo kasnije. No već sada možemo utvrditi da međusobnom povezivanju atoma (analogija u povećanju amplitude vala) odgovara samo funkcija (6-9).

Prema tome, molekulská valna funkcija koja povezuje atome za elektron 1 (sl. 6.4.) je:

$$\psi_{MO(1)} = \psi_{A(1)} + \psi_{B(1)} \quad (6-11)$$

a za elektron 2:

$$\psi_{MO(2)} = \psi_{A(2)} + \psi_{B(2)} \quad (6-12)$$

Znači, za dvoelektronski sistem (kakva je molekula H<sub>2</sub>) ukupna molekulská valna funkcija je umnožak molekulskih valnih funkcija za svaki elektron:

$$\psi = \psi_{MO(1)} \psi_{MO(2)} = [\psi_{A(1)} + \psi_{B(1)}] [\psi_{A(2)} + \psi_{B(2)}] \quad (6-13)$$

### 6.3. Kovalentna veza

iz čega slijedi:

$$\psi = \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} + \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} + \psi_{A(1)} \psi_{A(2)} + \psi_{B(1)} \psi_{B(2)} \quad (6-14)$$

To je izraz sličan izrazu (6-8) koji slijedi iz teorije valentne veze. Razlika je što je kod izraza (6-14) faktor vaganja  $\lambda$  jednak 1, jer još nije uzeto u obzir međusobno odbijanje elektrona. Uzme li se to u obzir kao i pojava zasjenjenja, dobije se računom 4,11 eV za energiju veze u molekuli vodika. Isto se tako računom dobije vrijednost od 71 pm za razmak između jezgara. Sve su to vrijednosti vrlo blizu onima koje su dobivene eksperimentom (v. str. 200).

Da dobijemo vjerojatnost gustoće elektrona (v. str. 153), moramo kvadrirati jednadžbe (6-9) i (6-10):

$$\psi_{MO}^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2 \quad (6-15)$$

$$\psi_{MO}^{*2} = \psi_A^2 - 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2 \quad (6-16)$$

$\psi_{MO}^2$  i  $\psi_{MO}^{*2}$  su, dakle, gustoća elektrona između atoma A i B. Što su vrijednosti  $\psi_{MO}^2$  i  $\psi_{MO}^{*2}$  veće, to je veća gustoća elektrona između jezgara spojenih atoma. Kako u jednadžbama (6-15) i (6-16) prikazuju  $\psi_A^2$  i  $\psi_B^2$  gustoću elektrona nespojenih atoma A i B, to suma  $\psi_A^2 + \psi_B^2$  u jednadžbama (6-15) i (6-16) predstavlja sumu gustoće elektrona između nespojenih atoma A i B. Odatle je jasno da je veličina  $2\psi_A \psi_B$  u jednadžbama (6-15) i (6-16) ona koja određuje gustoću elektrona između jezgara spojenih atoma A i B, odnosno *stupanj preklapanja* (tzv. *integral preklapanja*). Kako je ta veličina u prvom slučaju pozitivna, to je tada veća gustoća elektrona između spojenih atoma A i B nego između nespojenih atoma. Nadalje, veći volumen prostora u kojem se giba elektron smanjuje njegovu energiju (međusobno odbijanje elektrona). Znači, energija molekulské orbitala  $\psi_{MO}$  manja je od sume energije pojedinih atomskih orbitala  $\psi_A + \psi_B$ . Kako do te veličine  $2\psi_A \psi_B$  dolazi zbog preklapanja atomskih orbitala, to je njezina vrijednost to veća što je veće preklapanje. Drugim riječima, što se više mogu preklopiti atomske orbitali, to je veća gustoća elektrona između jezgara spojenih atoma, a niža energija molekulské orbitali i stabilnija nastala veza.

Zbog toga se valna funkcija  $\psi_{MO}$  naziva *veznom ili vezujućom orbitalom* (engl. bonding orbital), jer omogućuje povezivanje atoma u molekulu. Obratno, u drugom slučaju je veličina  $2\psi_A \psi_B$  negativna, pa je  $\psi_{MO}^*$  manja od sume  $\psi_A^2 + \psi_B^2$ . Znači da je gustoća elektrona između jezgara spojenih atoma manja nego u slučaju nespojenih atoma. Zbog toga se jezgre međusobno jače odbijaju, energija nastale molekulské orbitali  $\psi_{MO}^*$  je veća od sume energija nepreklopjenih atomskih orbitala i nastala veza je energijski nestabilnija. Zato se valna funkcija  $\psi_{MO}^*$  naziva *protiveznom ili razvezujućom orbitalom* (engl. antibonding orbital).

Pri matematičkoj obradi jednadžbe (6-9) i (6-10) potrebno je linearnu kombinaciju atomskih orbitala množiti određenom konstantom N, koja se naziva *konstantom normaliziranja* tj.:

$$\psi_{MO} = N(\psi_A + \psi_B)$$

$$\psi_{MO}^* = N(\psi_A - \psi_B)$$

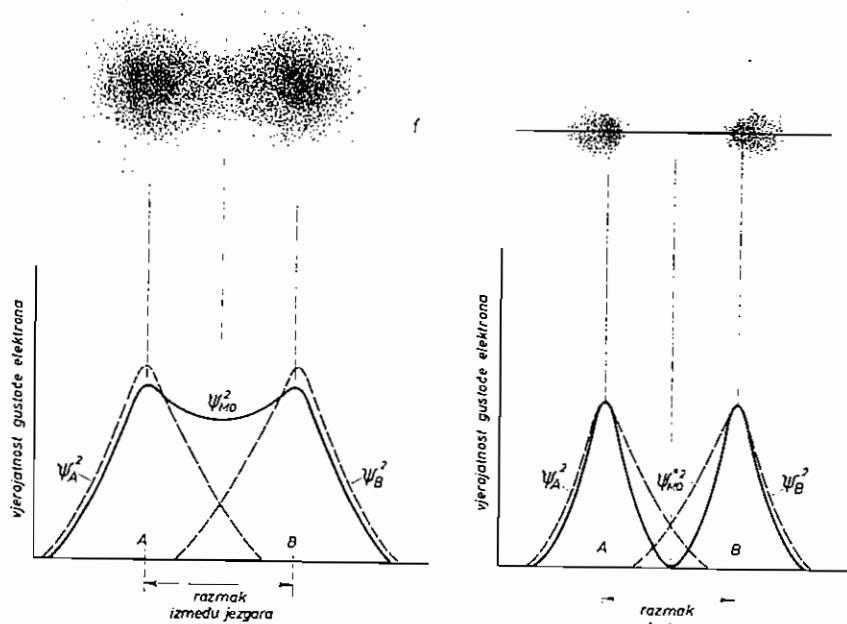
Naime, vjerojatnost mora imati vrijednost između 0 i 1; ne može biti negativna ili prelazi 1. Znači, kvadrat valne funkcije  $\psi^2$  mora biti između 0 i 1. Kako se elektron nalazi s određenom vjerojatnošću oko atomske jezgre u određenom malom volumenu prostora  $d\tau$ , to je vjerojatnost nalazeњa elektrona u tom malom volumenu jednaka  $\psi^2 d\tau$ . Kako se elektron mora sa sigurnošću naći negdje u prostoru, to ukupna vrijednost vjerojatnosti nalazeњa elektrona sumirana kroz sve male volumene u prostoru mora biti jednaka 1 (po definiciji sigurnosti), tj.:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau = 1.$$

Da bude ispunjen taj uvjet mora se valna funkcija množiti brojem  $N$ , tj. mora se *normirati* ili *normalizirati*:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (N \psi)^2 d\tau = 1.$$

Vrijednost konstante normaliziranja za slučaj jednadžbi (6-9) i (6-10) je  $N = 1/\sqrt{2}$ . Obično atomske orbitale ( $\psi$ ) već uključuju konstantu normaliziranja. Međutim, kako je  $N$  brojčana konstanta, njezina stvarna vrijednost ne utječe na kvalitativno razmatranje molekulskih orbitala.



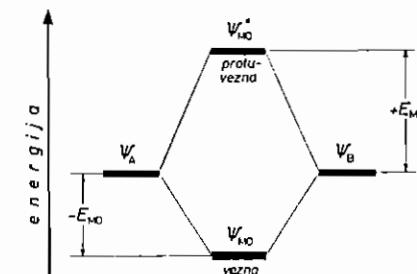
Sl. 6.6. Vjerodostne gustoće elektrona za nepreklopljene atomske orbitalne ( $\psi_A^2$  i  $\psi_B^2$ ) i veznu molekulsku orbitalu ( $\psi_{MO}^2$ ). Slikoviti prikaz gustoće elektrona gustoćom točkica (gore)

Sl. 6.7. Vjerodostne gustoće elektrona za nepreklopljene atomske orbitalne ( $\psi_A^2$  i  $\psi_B^2$ ) i protuveznu molekulsku orbitalu ( $\psi_{MO}^2$ ). Slikoviti prikaz gustoće elektrona gustoćom točkica (gore)

### 6.3. Kovalentna veza

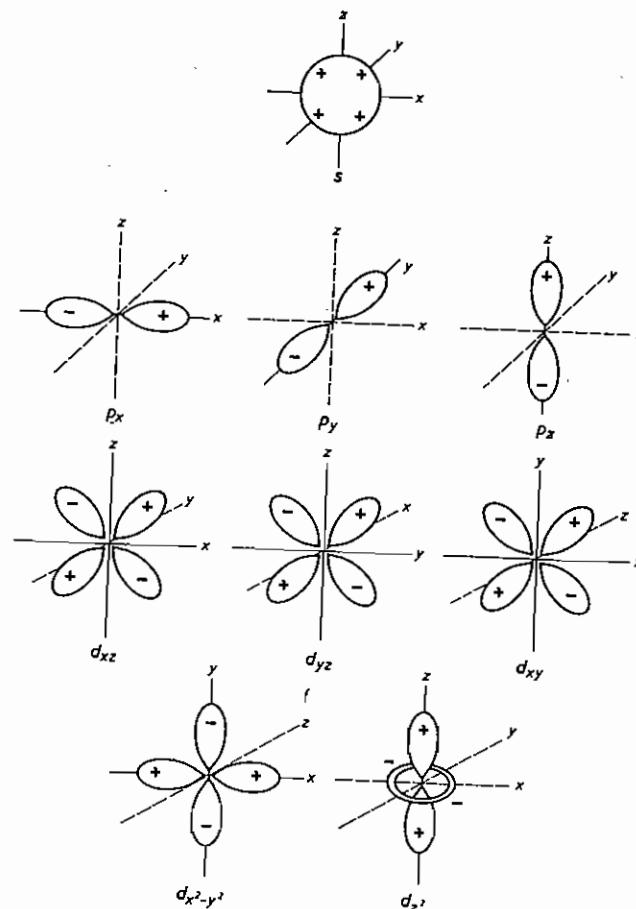
Nastajanje vezne i protuvezne molekulске orbitalne možemo slikovito prikazati već poznatim dijagramom (v. str. 155) prostorne raspodjele gustoće elektrona. Na sl. 6.6. prikazana je gustoća elektrona za pojedinačne atomske orbitalne ( $\psi_A^2$ ) atoma vodika i veznu molekulsku orbitalu ( $\psi_{MO}^2$ ) molekule vodika. Vidimo da je na udaljenosti jezgara, koja odgovara razmaku povezanih atoma, gustoća elektrona nepreklopljениh atomske orbitala između jezgara vrlo malena i ne povezuju se atomi. U slučaju preklapanja nastaje velika gustoća elektrona ( $\psi_{MO}^2$ ) između jezgara. Prema tome, ova velika koncentracija naboja elektrona između jezgara povezuje atome. Na sl. 6.7. dan je analogni prikaz za protuveznu molekulsku orbitalu ( $\psi_{MO}^2$ ). Vidimo da preklapanjem atomske orbitala nastaje između jezgara čvor u kome je gustoća elektrona jednaka nuli. Osim toga, vidimo da je gustoća elektrona između jezgara za protuveznu orbitalu znatno manja nego za nepreklopljene atomske orbitalne. Prema tome, protuvezna orbitala djeluje upravo nasuprot povezivanja, i elektroni stavljeni u tu vrstu orbitala smanjuju stabilnost veze.

*Energija vezne molekulске orbitalne* niža je od energije atomske orbitala za količinu  $-E_{MO}$ , dok je *energija protuvezne molekulске orbitalne* veća od energije atomske orbitala za količinu  $+E_{MO}$ . Zapravo je  $\psi_{MO}^2$  više destabilizirana nego što je  $\psi_{MO}$  stabilizirana linearnom kombinacijom atomske orbitala. Shematski prikazujemo tu razliku u energiji dijagramom energijskih nivoa prikazanim na sl. 6.8. Naravno da vrijednost energije  $E_{MO}$  (energija iznjene, v. str. 202) ovisi o valnoj funkciji preklopljenje atomske orbitalne. Prije nego pokažemo kako se stvaraju energijski nivoi molekulskih orbitala, moramo se upoznati s vrstama molekulskih orbitala, odnosno vrstama preklapanja atomske orbitala.



Sl. 6.8. Dijagram energijskih nivoa dviju atomske orbitala ( $\psi_A$  i  $\psi_B$ ) i preklapanjem nastalih dviju molekulskih orbitala, jedna vezna ( $\psi_{MO}$ ) i druga protuvezna ( $\psi_{KO}$ )

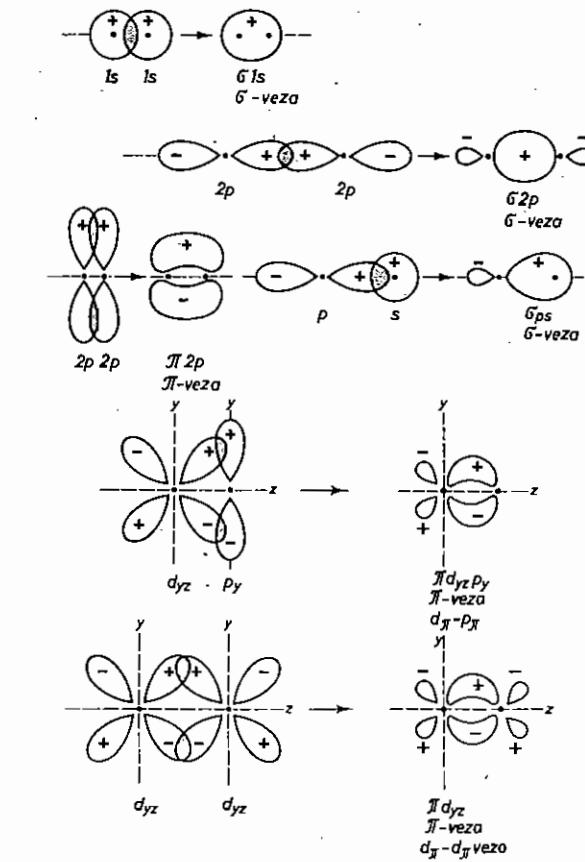
Atomska orbitala koja je dana valnom funkcijom  $\psi$  može imati pozitivan i negativan algebarski predznak (v. str. 153). Kazali smo da su valovi elektrona u atomu stojni valovi (v. str. 150), pa atomsku orbitalu možemo predstaviti kao stojni val, koji ima + predznak ako predstavlja brije  $+$  – predznak ako predstavlja dolinu vala. Preklapanjem dvaju stojnih valova, tako da se preklope njihova dva brije (+ predznak) ili njihove dve doline (– predznak), nastaju novi valovi veće amplitude (sa + ili – predznakom), tj. nastaju novi pojačani stojni valovi. Obratno, ako se preklopiti brije stojnog vala (+ predznak) s dolinom drugog stojnog vala (– predznak), smanjuje se amplituda novoga stojnog vala. Prema tome, preklapanjem atomske orbitala istog algebarskog predznaka nastaje vezna molekulска orbitala, a preklapanjem atomske orbitala suprotnog algebarskog predznaka nastaje



Sl. 6.9. Atomske orbitale s njihovim predznacima

**protuvezna molekulska orbitala.** Na sl. 6.9. ponovo su prikazane s-, p- i d-orbitale s odgovarajućim predznacima tih orbitala. Na sl. 6.10. prikazano je nekoliko preklapanja atomske orbitala istog predznaka i nastajanje odgovarajućih veznih molekulske orbitala.

Vidimo da preklapanjem atomske orbitala mogu nastati dvije vrste veznih molekulske orbitala. Jedna vrsta nastaje preklapanjem s-orbitale s ili p- ili d-orbitalom i pri tom nastaje vezna molekulska orbitala koja je simetrična s obzirom na međunuklearnu os (linija koja spaja jezgre). Obično se os z uzima kao međunuklearna os. Dakle, okretanjem orbitala oko osi simetrije (za 180°), tzv. *osi veze*, orbitala ne mijenja predznak. Takva aksijalno simetrična vezna molekulska orbitala označuje se grčkim slovom sigma ( $\sigma$ ), analogno označi simetrične atomske s-orbitale. Zbog toga se i veza koja odatle proizlazi naziva



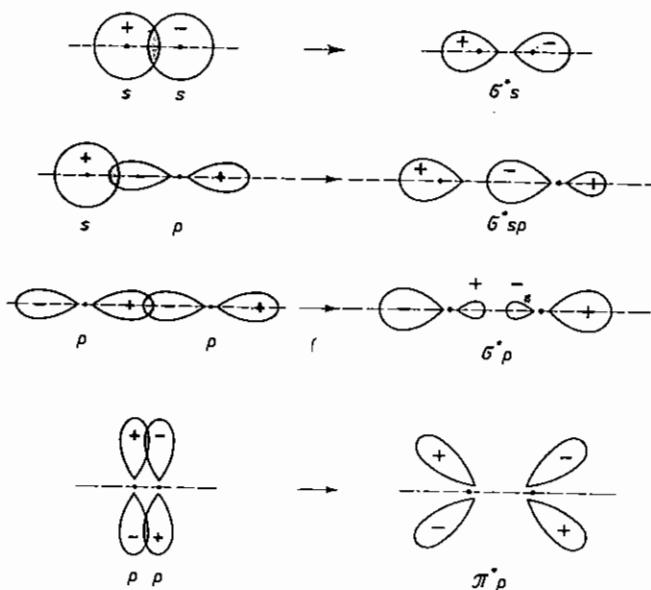
Sl. 6.10. Preklapanje atomskih orbitala istog predznaka i nastajanje veznih molekulske orbitala

$\sigma$ -vezom. Iz sl. 6.10. vidimo da ovakva  $\sigma$ -veza nastaje i preklapanjem p-orbitale s p-orbitalom, ako se preklapanje provodi uzduž osi. Međutim, ako se preklapanje p-orbitale s p-orbitalom ili d-orbitalom s d-orbitalom provodi paralelno s osi, tj. bočno, nastaje druga vrsta vezne molekulske orbitala. Njezinom rotacijom oko međunuklearne osi (za 180°) mijenja se predznak orbitala. Takva vrsta vezne molekulske orbitala označuje se grčkim slovom pi ( $\pi$ ), slično atomske p-orbitale. Nastala veza naziva se  $\pi$ -vezom i sastoji se od dva elektronska oblaka koncentrirana iznad (pozitivni dio orbitala) i ispod (negativni dio) osi koja spaja atomske jezgre (veza u obliku banane). Veza molekulska orbitala, koja nastaje preklapanjem dviju d-orbitala, koje su u dvije ravnine okomite na međunuklearnu os (preklapanje dviju  $d_{xy}$  ili dviju  $d_{x^2-y^2}$  orbitala »licem prema licu«) označuje se grčkim slovom delta ( $\delta$ ) i veza se naziva  $\delta$ -vezom. Ta vrsta veze je vrlo slaba u odnosu prema  $\sigma$ -vezi i  $\pi$ -vezi.

No, treba naglasiti da je  $\pi$ -veza uvijek sekundarna veza, koja nastaje tek kada je stvorena primarna  $\sigma$ -veza. Naime, tek kada je  $\sigma$ -veza omogućila zbljenje atoma, mogu se preklopiti i druge orbitale u dodatnu  $\pi$ -vezu. Iz sl. 6.10. lako možemo zaključiti da je dodatna  $\pi$ -veza okomita na primarnu  $\sigma$ -vezu. Postoji li, dakle, između atoma više nego jedna veza — dvostruka ili trostruka veza — svaka je daljnja veza  $\pi$ -veza.

Na sl. 6.11. prikazane su neke protuvezne molekulske orbitale, koje se označuju dodatnom zvjezdicom:  $\sigma^*$  odnosno  $\pi^*$ . Drugi je način označavanja:  $\sigma_b$  ili  $\sigma^b$  i  $\pi_b$  ili  $\pi^b$  za vezne (engl. bonding), odnosno  $\sigma_a$  ili  $\sigma^a$  i  $\pi_a$  ili  $\pi^a$  za protuvezne (engl. antibonding) molekulske orbitale.

Na kraju treba naglasiti da molekulske orbitale mogu nastati samo preklapanjem atomskih orbitala iste simetrije (v. sl. 6.10.).



Sl. 6.11. Preklapanje atomskih orbitala suprotnog predznaka i nastajanje protuveznih molekulske orbitala

Ima više načina označivanja molekulske orbitala. Jedan način prikazan je na sl. 6.10. i 6.11. Vidimo da oznaka molekulske orbitalne obuhvaća vrstu molekulske orbitalne i vrste atomskih orbitala. Osim toga, oznaka mora sadržavati i broj elektrona koji se nalaze u toj molekulskoj orbitali. Tako veznu molekulsku orbitalu koja je nastala preklapanjem dviju atomskih orbitala  $1s^1$  označujemo sa  $(\sigma 1s)^2$ , a odgovarajuću protuveznu orbitalu sa  $(\sigma^* 1s)^2$ , gdje nam 2 označuje broj elektrona.

Sada možemo pristupiti izgradnji molekula na osnovi teorije molekulske orbitalne, primjenom dijagrama energijskih nivoa preklopljenih atomskih orbitala

### 6.3. Kovalentna veza

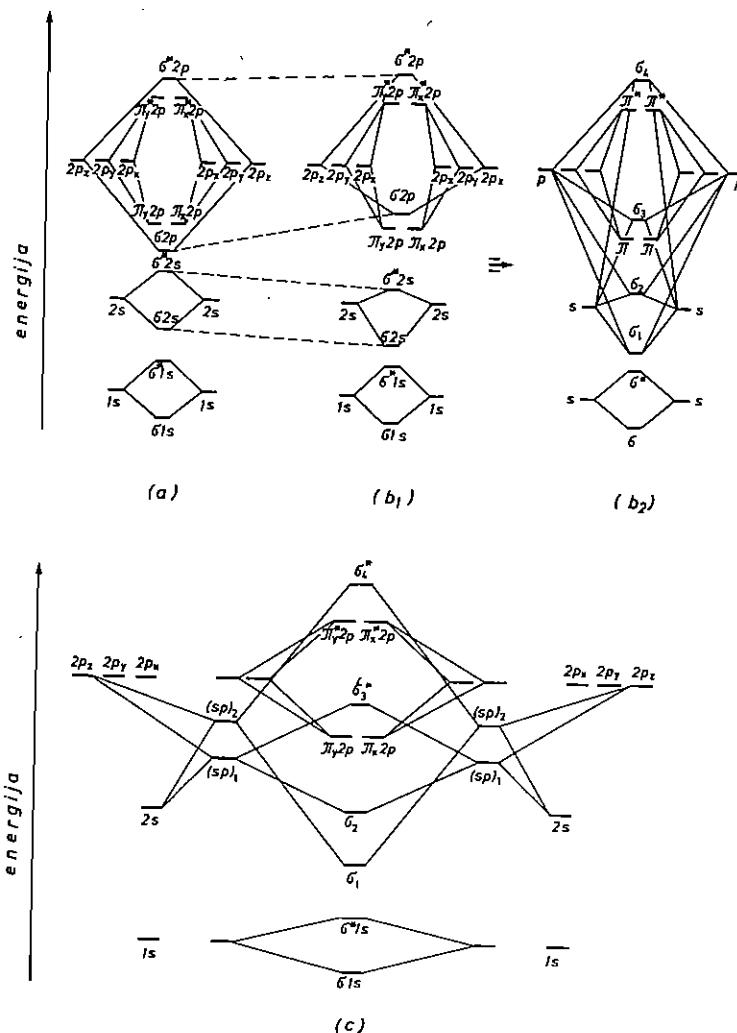
i nastalih veznih i protuveznih molekulske orbitala (v. str. 207). Naravno da se konstrukcija dijagrama energijskih nivoa temelji na eksperimentalnim podacima koji se dobivaju iz spektara, iz magnetskih i drugih svojstava molekula (energija veza i energija ionizacije). Na sl. 6.12. prikazani su dijagrami energijskih nivoa molekulske orbitalne koje su nastale preklapanjem atomskih orbitala prvog i drugog kvantnog stanja, tj. prvih deset elemenata prve i druge periodnog sustava.

Jednostavan dijagram energijskih nivoa molekulske orbitalne na sl. 6.12.(a) odgovara onim diatomskim molekulama, kod kojih je razlika u energiji između  $2s$  i  $2p$ -orbitala dovoljno velika, tj. tolika da ne dolazi do njihovog međusobnog djelovanja. Razlika u energiji je to veća što je veći efektivni naboj jezgre. Zbog toga bi mogao jednostavan dijagram (a) odgovarati molekulii  $F_2$  i hipotetskoj molekuli  $Ne_2$ , a donekle i molekuli  $O_2$ .

Međutim, eksperimentom je nađeno da molekula  $B_2$  ima dva nesparena elektrona (paramagnetična je). Molekula  $C_2$  je u osnovnom stanju dijamagnetična. Nadalje, molekulski ion  $N_2^+$  ima nespareni elektron u  $\sigma$ -orbitali. Sve to govori u prilog da je energijski nivo  $\sigma 2p$ -orbitalne viši od nivoa  $\pi 2p$ -orbitalne, kako je prikazano na sl. 6.12.(b). Zbog toga dijagram (b) bolje odgovara energijskim nivoima molekulske orbitalne molekula od  $Li_2$  do  $O_2$ . Naime, kod atoma u nizu O, N, C, B, Be i Li sve je manja razlika u energiji između  $2s$  i  $2p$ -orbitala tako da međusobno djeluju nastale (istovrsne)  $\sigma 2s$  i  $\sigma 2p$ -orbitalne, odnosno  $\sigma^* 2s$  i  $\sigma^* 2p$ -orbitalne. One se međusobno odbijaju, što izaziva stabilizaciju (sniženje energije) orbitala  $\sigma 2s$  i  $\sigma^* 2s$ , odnosno destabilizaciju (povećanje energije) orbitala  $\sigma 2p$  i  $\sigma^* 2p$ , kako je prikazano na dijagramima (a) i (b) na sl. 6.12. Tako nastale  $\sigma$ -orbitalne obično se označuju prema rastućoj energiji sa  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  i  $\sigma_4$  kao na sl. 6.12. (b<sub>1</sub>).

Druga je interpretacija destabiliziranja  $\sigma 2p$ -orbitalne u odnosu na  $\pi 2p$ -orbitalu prikazana na dijagramu (c) na sl. 6.12. Molekulske orbitalne nastaju iz više ili manje miješanih ili hibridnih (str. 222) atomskih s i p-orbitala. Miješanje orbitala je to jače što je manja razlika u njihovoj energiji. Posljedica s-p inješanja je i opet ta da je energija  $\sigma 2p$ -orbitalne veća od energije  $\pi 2p$ -orbitalne. Iz miješanih orbitala ( $sp$ )<sub>1</sub> i ( $sp$ )<sub>2</sub> nastale  $\sigma$ -orbitalne označujemo od  $\sigma_1$  do  $\sigma_4$ . Osim toga, iz sl. 6.12.(c) vidi se da je  $\sigma_3$ -orbitala protuvezna, a ne vezna, kakva je njoj odgovarajuća  $\sigma 2p$ -orbitala u dijagramu (b<sub>1</sub>).

Pri izgradnji molekula popunjaju se, kako sino već rekli, molekulske orbitalne prema navedenom nizu porasta energije, uvezši u obzir Paulijev princip zabrane i Hundovo pravilo. Drugim riječima, svaka molekulska orbitala može primiti maksimalno dva elektrona sa suprotnim spinovima, a degenerirane (iste energije) molekulske orbitalne najprije se popunjaju elektronima istog spina, a zatim se sparaju spinovi elektronima suprotnog spina. *Ukupna energija molekule* približno je jednak sumi energija svakog elektrona u određenoj molekulske orbitali. Kako protuvezna orbitala djeluje nasuprot vezanju (zbog vrlo slabog zasjenjenja naboja jezgara smanjenom gustoćom elektrona između njih, jezgre se odbijaju), to je očito da do vezanja atoma može doći samo ako postoji višak veznih elektrona nad protuveznim. Kako vezu između atoma čini elektronski par (2 elektrona čine jednu vezu), broj veza između atoma



Sl. 6.12. Dijagrami energijskih nivoa molekulskih orbitala nastalih preklapanjem atomskih orbitala prveg i drugog kvantnog nivoa: (a) veća razlika u energiji 2s i 2p orbitala; (b) i (c) manja razlika u energiji 2s i 2p orbitala

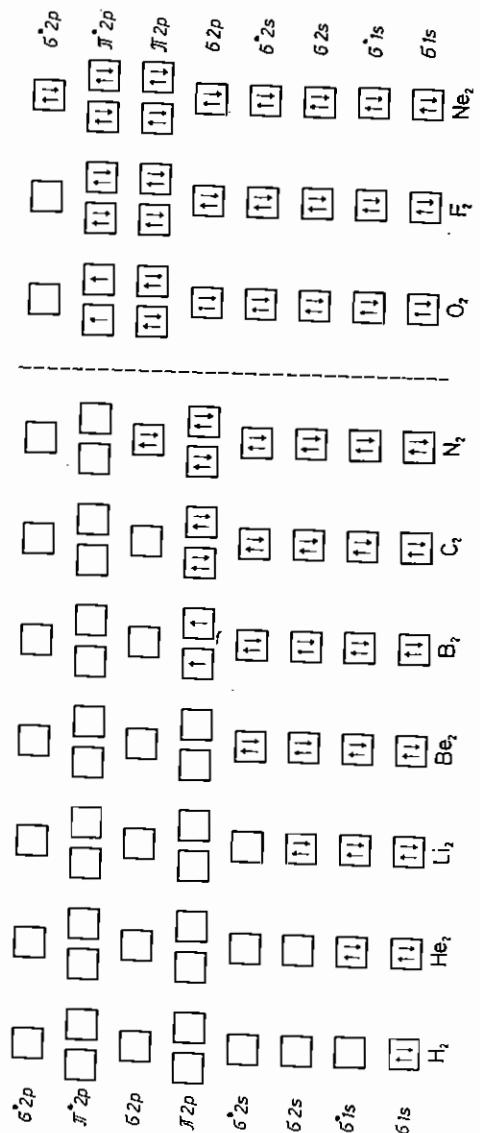
— tзв. red veze — dobijemo da broj elektrona ( $N$ ) koji čine vezu (višak veznih elektrona) podijelimo sa 2, tj.:

$$\text{red veze} = \frac{N(\text{vezni elektroni}) - N(\text{protuvezni elektroni})}{2}$$

### 6.3. Kovalentna veza

TABLICA 6.1  
Odnos između elektronske konfiguracije diatomskih homonuklearnih molekula i jinkosti veze

Elektronska konfiguracija molekula	Ukupni broj veznih elektrona	Ukupni broj protuveznih elektrona	Višak veznih elektrona	Energija disocijacije u plinskom stanju/eV
H <sub>2</sub> [( $\sigma 1s$ ) <sup>2</sup> ]	2	0	2	4,48
He <sub>2</sub> [( $\sigma 1s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 1s$ ) <sup>2</sup> ]	2	2	0	0
Li <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ]	4	2	2	1,05
Be <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x 2p$ ) <sup>1</sup> ( $\pi_y 2p$ ) <sup>1</sup> ]	4	4	0	0
B <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_z 2p$ ) <sup>1</sup> ]	6	4	2	3,0
C <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_z 2p$ ) <sup>2</sup> ]	8	4	4	6,4
N <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_z 2p$ ) <sup>2</sup> ]	10	4	6	9,76
O <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_z 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x^* 2p$ ) <sup>1</sup> ( $\pi_y^* 2p$ ) <sup>1</sup> ]	10	6	4	5,11
F <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_z 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x^* 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y^* 2p$ ) <sup>2</sup> ]	10	8	2	1,6
Ne <sub>2</sub> [KK ( $\sigma 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^* 2s$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_z 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_x^* 2p$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_y^* 2p$ ) <sup>2</sup> ]	10	10	0	0



### 6.3. Kovalentna veza

215

Zato, ako je broj veznih i protuveznih elektrona isti, nazivamo te elektrone *neveznim* ili *nevezujućim elektronima* (engl. nonbonding electrons). Prema tome, elektroni u popunjениm energijskim nivoima unutarnjih elektronskih ljski ne pridonose energiji veze molekule ako ti unutarnji elektroni ne pripadaju također valentnim elektronima (kao kod atoma prijelaznih elemenata). Zbog toga možemo općenito kazati da energiji veze molekule pridonose samo one molekulske orbitale koje nastaju iz atomskih orbitala valentnih elektrona. Na sl. 6.13. shematski je prikazana izgradnja diatomskih homonuklearnih molekula elemenata od vodika do neon-a. U tablici 6-I dane su odgovarajuće *elektronske konfiguracije molekula*, zatim broj veznih i protuveznih elektronskih parova, kao i višak veznih elektronskih parova, a s time u vezi i stabilnost nastale veze izražene u energiji disocijacije molekule.

Iz tablice 6-I vidimo da su oba elektrona molekule  $H_2$  u veznoj orbitali i da čine jednostruku stabilnu vezu (energija disocijacije molekule  $H_2(g)$  je 4,48 eV).

Cetiri elektrona molekule  $He_2$  morala bi se smjestiti u jednu veznu i jednu protuveznu orbitalu. Kako nema viška veznih elektrona, molekula  $He_2$  uopće ne postoji. Međutim, molekulski ion  $He_2^+$  postoji jer ima jedan vezni elektron u višku:  $He_2^+ [(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^1]$ . Iz istog razloga ne postoje molekule  $Be_2$  i  $Ne_2$ .

Kako višak veznih elektrona raste od  $B_2$  do  $N_2$  a zatim opet opada i kako u istom smislu rastu a zatim opadaju energije disocijacije, to je očito da stabilnost molekule raste s porastom viška veznih elektrona. Zato je molekula  $N_2$  s viškom od 6 veznih elektrona vrlo stabilna. Tih 6 veznih elektrona nalazi se u 3 vezne molekulске orbitale ( $\sigma 2p$ ,  $\pi_x 2p$  i  $\pi_y 2p$ ) koje čine trostruku vezu između dušikovih atoma, tj. jednu  $\sigma$  i dvije  $\pi$ -veze. Ostalih osam elektrona molekule  $N_2$  nalazi se u 2 vezne orbitale ( $\sigma 1s$  i  $\sigma 2s$ ) i 2 protuvezne orbitale ( $\sigma^* 1s$  i  $\sigma^* 2s$ ) i zbog toga čine nevezne elektrone:

$$N_2 [(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi_x 2p)^2 (\pi_y 2p)^2 (\sigma 2p)^2]$$

ili

$$N_2 [KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi_x 2p)^2 (\pi_y 2p)^2 (\sigma 2p)^2],$$

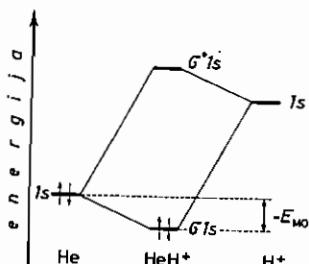
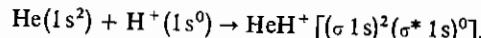
gdje nam simbol KK označuje popunjenu K-ljsku strukturu  $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ .

Daljnja dva elektrona molekule  $O_2$  mogla su se smjestiti prema Hundovu pravilu u dvije protuvezne molekulске orbitale ( $\pi_x^* 2p$ )<sup>1</sup> i ( $\pi_y^* 2p$ )<sup>1</sup>. Time se broj veznih elektrona smanjio od 6 na 4 i atomi kisika vezani su u molekuli  $O_2$  samo dvostrukom vezom. Kako ta 2 protuvezna elektrona nisu sparena (v. sl. 6.13), rezultira magnetski moment pa je molekula  $O_2$ , kao i molekula  $B_2$  *paramagnetična*.

Na kraju, dva daljnja elektrona u molekuli  $F_2$  popunjavaju protuvezne molekulске orbitale  $\pi_x^*$  i  $\pi_y^*$ , čime se broj veznih elektrona smanjuje od 4 na 2 i atomi u molekuli  $F_2$  vezani su jednostrukom vezom, a molekula  $F_2$  je dijamagnetična kao i molekule  $H_2$ ,  $Li_2$  i  $N_2$ .

Analogno možemo pomoću dijagrama energijskih nivoa prikazati i izgradnju molekulskih orbitala u molekulama elemenata dalnjih perioda periodnog sistema. Tako je elektronska konfiguracija molekule  $Na_2$ : [KKLL( $\sigma 3s$ )<sup>2</sup>]. Simbol LL prikazuje popunjenu L-ljsku.

Navedenu shemu vezanja atoma u molekule možemo primijeniti i na heteronuklearne diatomske molekule. Naravno da se u tim slučajevima mogu razlikovati energijski nivoi atomskeih orbitala. Uzmimo kao najjednostavniji slučaj izgradnju molekula od atoma iste periode, npr. izgradnju molekulskog iona  $\text{HeH}^+$ . Nadeno je da je taj molekulski ion prilično stabilan, jer mu energija disocijacije iznosi oko 1,8 eV. Nastajanje molekulskog iona  $\text{HeH}^+$  možemo prikazati shemom spašanja atoma He i protona  $\text{H}^+$ :

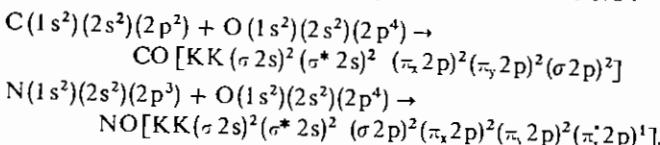


Sl. 6.14. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala za ion  $\text{HeH}^+$

Kako je naboj jezgre helijeva atoma u usporedbi s nabojem protiona dvostruk, to je energija 1s-orbitale helijeva atoma niža od 1s-orbitale vodikova atoma. Na sl. 6.14. prikazan je dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala za helij-hidrid-ion,  $\text{HeH}^+$ .

Ako je, dakle, nastala heteronuklearna veza (u diatomskoj molekuli) preklapanjem atomskeih orbitala velike razlike u energiji, orbitali se slabo preklapaju, odnosno orbitali niže energije (atoma s većim nabojem jezgre, odnosno s većim afinitetom za elektrone) znatno više pridonosi vezi nego orbitala više energije (atoma s manjim afinitetom za elektrone). Drugim riječima, energija izmijene je neznatna ( $E_{\text{MO}} \approx 0$ ), tj. vezna molekulskga orbitala malo se razlikuje u energiji od niže energijske atomske orbitale. Zato se oba vezna elektrona gotovo potpuno nalaze uz atom većeg afiniteta za elektrone. Znači, veza je pretežno ionske prirode (v. str. 183). Vidimo, dakle, da s porastom razlike u afinitetu za elektrone spojenih atoma, raste stupanj ionskog karaktera kovalentne veze (v. str. 255).

Daljnji primjeri elektronske strukture (o geometrijskoj strukturi v. str. 240) heteronuklearnih diatomskeih molekula jesu molekule CO i NO:



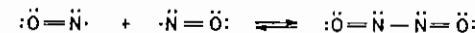
Na sl. 6.15. shematski je prikazano popunjavanje molekulskih orbitala u CO i NO (izostavljena je popunjena K-ljuska). Vidimo da je molekula CO dijamag-

### 6.3. Kovalentna veza

Sl. 6.15. Popunjavanje molekulskih orbitala u molekulama CO i NO

$\sigma^* 2p$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\sigma^* 2p$
$\pi^* 2p$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\pi^* 2p$
$\sigma 2p$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\pi 2p$
$\pi 2p$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\pi 2p$
$\sigma^* 2s$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\sigma^* 2s$
$\sigma 2s$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\sigma 2s$
CO			NO

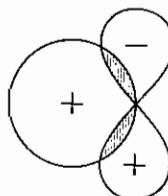
netienna. U molekuli CO postoje popunjene tri vezne molekulskie orbitali ( $\pi_x 2p$ ,  $\pi_y 2p$  i  $\sigma 2p$ ) koje čine trostruku vezu između spojenih atoma — jednu  $\sigma$  i dvije  $\pi$ -veze. Molekula NO ima 14 elektrona kao i molekula  $\text{N}_2$  i kažemo da je molekula CO izoelektronska s molekulom  $\text{N}_2$ . Njihove su elektronske konfiguracije iste, pa je i veza između atoma ista — u oba slučaja trostruka veza. Zbog toga su molekule  $\text{N}_2$  i CO približno jednakostabilne. Molekula NO, međutim, manje je stabilna jer posjeduje samo 5 veznih elektrona, tj.  $\frac{1}{2}$  veze. Takve molekule u kojima postoji jedan nespareni elektron ili više nazivaju se slobodnim radikalima. Zbog nesparenih elektrona dvije molekule većine slobodnih radikala međusobno se spajaju uz određene uvjete kovalentnom vezom, sparivanjem nesparenih elektrona. Takav proces nazivamo dimerizacijom. Tako molekula NO dimerizira samo pri niskoj temperaturi u dimernu molekulu ( $\text{NO}_2$ ), koja se pri višoj temperaturi opet raspada u monomernu molekulu NO. Taj proces možemo jednostavno prikazati Lewisovim strukturama:



Kako vidimo, molekula NO, usprkos tome što je slobodan radikal, ne dimerizira lako, a molekula  $\text{O}_2$ , koja je također strukture slobodnog radikala (sl. 6.13.), uopće ne dimerizira. Teorija molekulskih orbitala lako tumači takve slučajevne. Iz sl. 6.13. i 6.15. vidimo da elektroni koji čine vezu između molekula NO, odnosno koji bi stvarali vezu između molekula  $\text{O}_2$ , moraju popunjavati protuvezne molekulskie orbitali, što ne pridonosi stabilizaciji molekule. Međutim, slobodni radikal NO može se stabilizirati prijelazom u molekulski ion  $\text{NO}^+$  (nitrozil-ion ili nitrozonijev ion) odbacivanjem elektrona iz protuvezne molekulskie orbitali ( $\pi_x^* 2p$ ). Ion  $\text{NO}^+$  je izoelektronski s molekulama CO i  $\text{N}_2$ , pa je

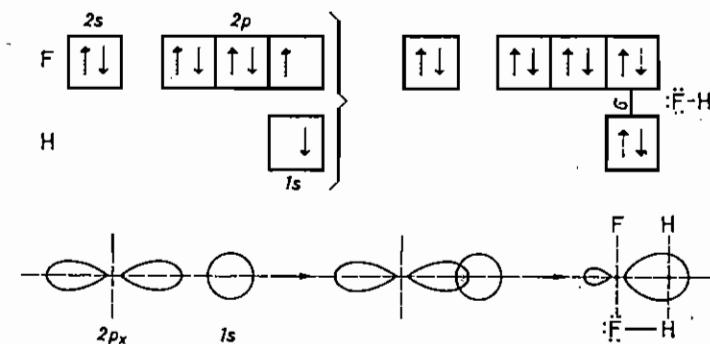
analogne strukture i stabilnosti kao ove dvije molekule. Možemo općenito kazati da stabilnija čestica nastaje (molekula iz iona ili ion iz molekule) ako uklonimo elektron iz protuvezne ili ga dodamo u veznu molekulsku orbitalu. Obratno, ako uklonimo elektron iz vezne orbitale ili ga dodamo u protuveznu česticu je manje stabilna, npr.:  $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ . Nadalje, protuvezni elektron jače smanjuje stabilnost veze nego što ju vezni elektron povećava.

**6.3.5. Geometrijska struktura molekule.** Nastavimo sada razmatrati veze između dva i više atoma koji ne moraju pripadati elementima iste periode. Uzmimo kao primjer nastajanje molekula vezanjem vodikova atoma s atomima elemenata druge periode (F, O, N, C i B). Da budemo potpuno prevezini, morali bismo razmatrati preklapanje 1s-orbitale vodikova atoma s nizom atomske orbitala drugog atoma. Međutim, znamo da je veza to jača što je veće preklapanje atomske orbitala i da vezujuće molekulske orbitalne nastaju preklapanjem određenih orbitala (v. sl. 6.10). Osim toga, što je manja razlika u energiji atomskih orbitala to se više one preklapaju. Prema tome, kada je razlika u energiji atomskih orbitala suviše velika, odnosno kada atomske orbitalne ne odgovaraju po simetriji, ne dolazi do preklapanja i takve orbitalne ostaju kao *nevezne orbitalne*. Na primjer, preklapanje simetrične s-orbitale s anti-simetričnom p-orbitalom, koja je okomita na međunuklearnu os (v. sl. 6.16), jest pozitivno i negativno te je ukupno preklapanje nula, pa orbitalne ostaju nevezne. Imajući sve to na umu, uzimat ćemo u obzir samo one atomske orbitalne koje omogućuju maksimalno preklapanje. Naravno da i kod takvih aproksimacija mora nastala veza između atoma u molekuli odgovarati kemijskim i fizičkim osobinama molekule.



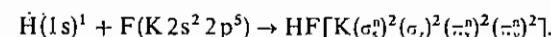
Sl. 6.16. Ukipanje pozitivnog i negativnog preklapanja orbitala

Elektronska je konfiguracija fluorova atoma  $F(1s^2)(2s^2)(2p^5)$ , a vodikova atoma  $H(1s^1)$ . Možemo prepostaviti da 2 elektrona u 1s-orbitali fluorova atoma popunjaju istu orbitalnu i u molekuli fluorvodika (HF). Znači da za vezu između H i F dolaze u obzir za preklapanje s vodikovom 1s-orbitalom fluorove orbitalne 2s i 2p. Znamo (v. sl. 6.10. i 6.11) da se 1s-orbitala može preklapiti (obzirom na simetriju) i time dati veznu molekulsku orbitalu, bilo sa 2s ili 2p<sub>z</sub>-orbitalom (obično se os  $z$  uzima kao molekulsku os), a nikako sa 2p<sub>x</sub> ili 2p<sub>y</sub>-orbitalom. Međutim, do jačeg preklapanja dolazi samo između 1s-orbitalne i 2p<sub>z</sub>-orbitalne jer je energija 2s-orbitalne atoma F suviše niska (zbog visokog nabroja jekgret). Nastala molekulsku orbitalu prima dva elektrona sa suprotnim spinovima i čini  $\sigma$ -vezu između vodikova i fluorova atoma. Ostalih osam elektrona molekule HF možemo uzeti da je smješteno u preostale četiri orbitalne fluorova atoma (1s, 2s, 2p<sub>x</sub> i 2p<sub>y</sub>). Na sl. 6.17. shematski je prikazana izgradnja molekule HF.

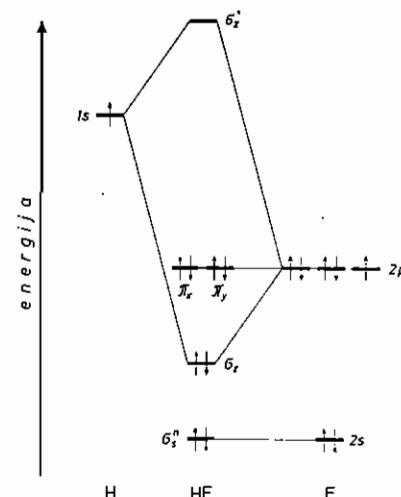


Sl. 6.17. Shematski prikaz spajanja atoma H i F u molekulu HF

Prema teoriji molekulskih orbitala prikazan je na sl. 6.18. dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala molekule HF. Preklapanjem 1s-orbitalne atoma vodika i 2p-orbitalne atoma fluora nastaje jedna vezna molekulsku  $\sigma_z$ -orbitala i jedna protuvezna  $\sigma_z^*$ -orbitala. Orbitalne 2s, 2p<sub>x</sub> i 2p<sub>y</sub> atoma fluora ostaju stvarno nepromjenjene, odnosno daju tri nevezne molekulsku orbitalne:  $\sigma_s^*$ ,  $\pi_x^*$  i  $\pi_y^*$ . Dakle, sedam vanjskih elektrona atoma fluora i jedan elektron atoma vodika, tj. ukupno osam elektrona raspoređeni su po dva u četiri molekulsku orbitalne:

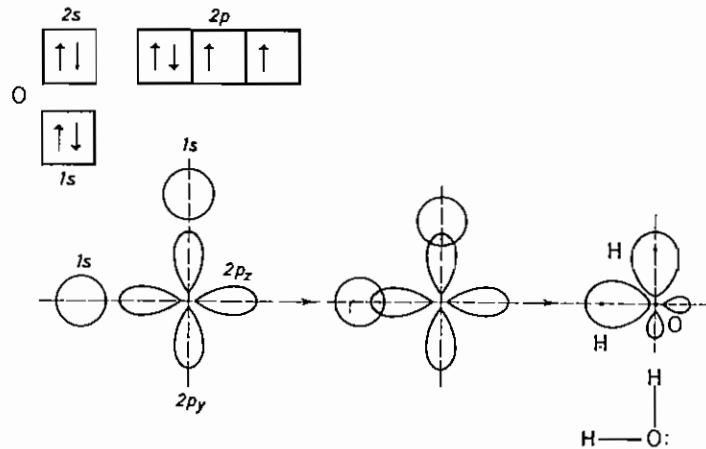


Prema tome, dva elektrona u molekulskoj orbitali  $\sigma_z$  povezuju atome vodika i fluora u molekulu HF. Kako su elektroni energijski bliže atomskim orbitalama fluora nego vodika, očito se dulje zadržavaju uz jezgru atoma fluora nego vodika. Drugim riječima, veća je gustoća elektronskog oblaka uz atom fluora nego uz atom vodika u molekuli HF. Znači da je u molekuli HF kovalentna veza djelomično i ionskog karaktera (molekula HF je dipolna, v. str. 256. i sl. 6.51).



Sl. 6.18. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala molekule HF

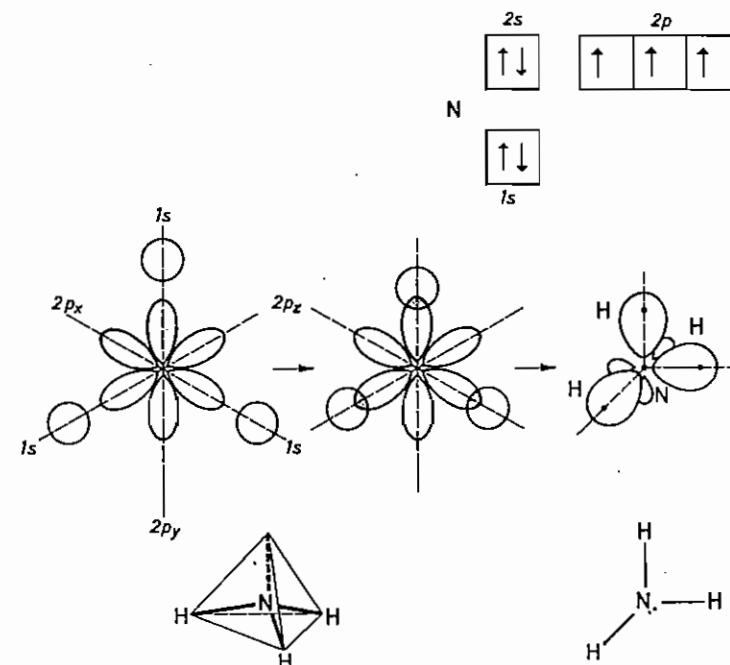
Pojednostavljena teorija nastajanja veze između atoma ne zadovoljava ako se spaja više atoma u molekulu. Naime, prema pojednostavljenoj teoriji spajanje dva vodikova atoma s kisikovim atomom u *molekulu vode* ( $H_2O$ ) možemo shematski prikazati kao na sl. 6.19. Kisikov atom ima elektronsku konfiguraciju  $O(1s^2)(2s^2)(2p^4)$  sa po jednim nesparenim elektronom u dvije međusobno okomite p-orbitale, recimo  $2p_y$  i  $2p_z$ . Preklapanjem tih orbitala sa po jednom  $1s$ -orbitalom dvaju atoma vodika nastaju dvije  $\sigma$ -veze, koje bi morale biti međusobno okomite, tj. morale bi zatvarati kut od  $90^\circ$ . Međutim, strukturalnom analizom je nađeno da je kut što ga zatvaraju  $\sigma$ -veze u molekuli  $H_2O$   $105^\circ$ . Neslaganje između pojednostavljene teorije, odnosno teorije valentne veze, i stvarne strukture molekule  $H_2O$  djelomično se može protumačiti međusobnim odbijanjem elektronskih oblaka  $\sigma$ -veza i samih jezgara spojenih vodikovih atoma. To prije što analogne veze u većoj molekuli  $H_2S$  zatvaraju kut od  $92^\circ$ , a u još većim molekulama  $H_2Se$  i  $H_2Te$  kut od  $91^\circ$ , odnosno  $90^\circ$ . Naime, što je molekula



Sl. 6.19. Nastajanje molekule  $H_2O$  preklapanjem atomskih orbitala kisika i vodika

veća, elektronski su oblaci  $\sigma$ -veza udaljeniji a međusobno odbijanje je manje kad je molekula veća. Iako takvo tumačenje djelomično zadovoljava, neslaganje između pojednostavljene teorije i stvarne strukture još je veće kod molekule  $NH_3$ . Strukturu molekule  $CH_4$  ne možemo uopće rastumačiti na taj način.

Tako prema pojednostavljenoj teoriji možemo prikazati nastajanje *molekule amonijaka* ( $NH_3$ ) preklapanjem međusobno okomitih  $2p_x$ ,  $2p_y$  i  $2p_z$  orbitala atoma dušika (koje sadrže po jedan nespareni elektron) sa po jednom  $1s$ -orbitalom vodikovih atoma (sl. 6.20). Nastaju tri  $\sigma$ -veze, koje bi morale međusobno zatvarati kut od  $90^\circ$ . Drugim riječima, elektronski oblaci triju  $\sigma$ -veza i elektronski oblak slobodnoga elektronskog para usmjerni su u prostoru prema uglovima trostrane piramide. No stvarno tri  $\sigma$ -veze zatvaraju međusobno kut od  $107^\circ$ , što se opet može tumačiti odbijanjem elektronskih oblaka  $\sigma$ -veza, odnosno triju jezgara vodikovih atoma. I u ovom slučaju je kod sličnih većih molekula  $PH_3$ ,  $AsH_3$  i  $SbH_3$  kut sve bliže vrijednosti od  $90^\circ$  (kod  $PH_3$  je  $94^\circ$ , kod  $AsH_3$   $92^\circ$  i kod  $SbH_3$  je  $91^\circ$ ).



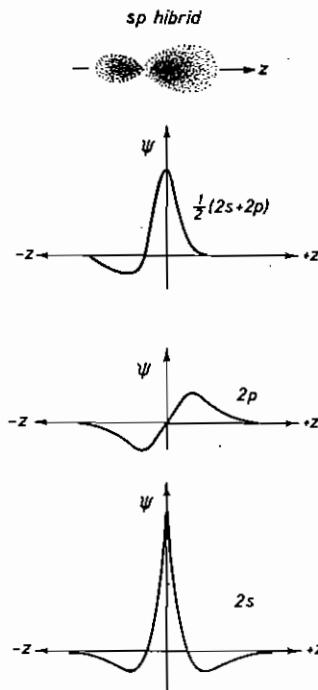
Sl. 6.20. Shematski prikaz nastajanja molekule  $NH_3$

Kod nastajanja *molekule metana* ( $CH_4$ ) morao bi, analogno, ugljikov atom raspolažati s četiri atomske orbitala sa po jednim nesparenim elektronom. Međutim, ugljikov atom u normalnom stanju ima elektronsku konfiguraciju (v. sl. 5.29)  $C(1s^2)(2s^2)(2p_1^1)(2p_1^1)$ , tj. sa dva nesparena elektrona u  $2p_x$  i  $2p_y$  orbitali. Kako se  $2s$ -orbitala ne razlikuje energijski mnogo od  $2p$ -orbitala, to možemo dovođenjem energije *promaknuti elektron* iz  $2s$ -orbitala u praznu  $2p_z$ -orbitalu. U takvom *pobudenom stanju* ugljikov atom ima četiri nesparena elektrona:

$$C^*(1s^2)(2s^1)(2p_1^1)(2p_1^1)(2p_z^1)$$

Preklapanjem tih atomskih orbitala s četiri  $1s$ -orbitalne vodikove atome moglo bi nastati četiri  $\sigma$ -veze. No, jedna od tih  $\sigma$ -veza, koja bi nastala preklapanjem  $1s$ -orbitala s  $2s$ -orbitalom, bila bi slabija od ostale tri  $\sigma$ -veze, koje bi nastale preklapanjem  $1s$ -orbitala s  $2p$ -orbitalama. Osim toga, kut između te tri posljednje  $\sigma$ -veze morao bi biti  $90^\circ$ . Međutim, strukturalna analiza je pokazala da su sva četiri atoma vodika u molekuli  $CH_4$  jednako jako vezana, tj. duljina veze je ista, a kut između veza je  $109^\circ$ . Drugim riječima, elektronski oblaci  $\sigma$ -veza usmjereni su prema uglovima tetraedra. Zanimljivo je spomenuti da je već 1874. zaključio nizozemski kemičar VANT HOFF da je molekula metana tetraedarske prostorne grade. Znači da ugljikov atom u *valentnom stanju* mora imati četiri ekvivalentne, tj. degenerirane atomske orbitalne, koje mogu dati preklapanjem s četirima  $1s$ -orbitalama vodikovih atoma četiri degenerirane molekulske orbitalne, odnosno četiri energijski ekvivalentne  $\sigma$ -veze.

Kvantomehanička teorija valencije tumači nastajanje ovakvih valentnih degeneriranih atomske orbitala iz energijski ne previše različitih orbitala njihovim »miješanjem« ili *hybridizacijom* (teorija usmjerene valencije). Atomske orbitale su valne funkcije, za koje znamo (v. str. 204) da linearnom kombinacijom (zbrajanjem i odbijanjem) daju nove valne funkcije. Te nove valne funkcije, koje nastaju takvim »miješanjem« atomske orbitala istog atoma, nazivaju se *hybridnim atomskim orbitalama*. Na sl. 6.21. grafički su prikazane nehybridizirane atomske orbitale  $2s$  i  $2p_z$  i njihovim »miješanjem« nastala jedna od hybridnih orbitala i njoj odgovarajuća vjerojatnost elektronske gustoće (prikazana gustoćom točkica). Kako svaka od nastalih dviju hybridnih orbitala ima  $1/2$  karaktera s-orbitale i  $1/2$  karaktera p-orbitale, nazivaju se *sp-hybridnim orbitalama*.



Sl. 6.21. Nastajanje sp-hibrida miješanjem atomskih orbitala  $2s$  i  $2p$

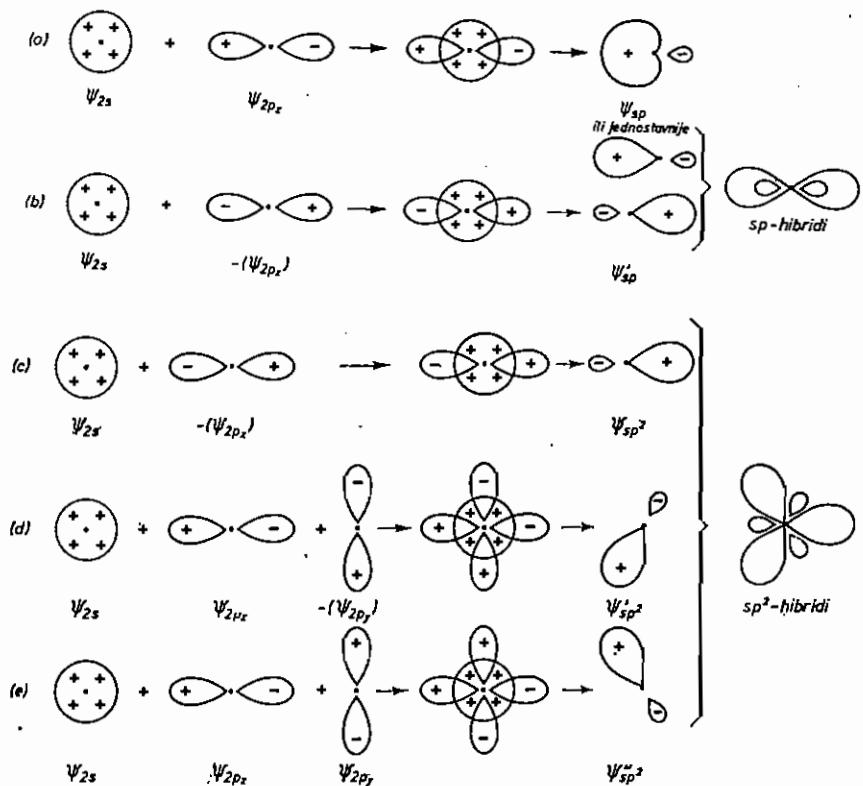
Drugi način grafičkog prikazivanja, tj. fizička slika hybridizacije vidi se na sl. 6.22. Prikazana su tri moguća slučaja »miješanja« valnih funkcija  $\psi_{2s}$ ,  $\psi_{2p_x}$ ,  $\psi_{2p_y}$  i  $\psi_{2p_z}$ . U prvom slučaju (sl. 6.22. a i b) »miješa« se samo jedna s-orbitala s jednom p-orbitalom i nastaju *dvije sp-hybridne atomske orbitale*, npr.:

$$\psi_{sp} = \psi_{2s} + \psi_{2p_z}$$

$$\psi'_{sp} = \psi_{2s} - \psi_{2p_z}$$

Ovdje je pretpostavljeno — radi jednostavnosti — da se »miješaju« jednaki dijelovi s- i p- orbitala. Stvarno je potrebno valnu funkciju  $\psi_{2p_z}$  u prvoj jednadžbi i valnu funkciju  $\psi_{2s}$  u drugoj jednadžbi pomnožiti s faktorom *vaganja*  $\lambda$ , za koji vrijedi  $0 < \lambda < 1$ . Naime, ako poraste sadržaj  $2s$ -orbitala u  $\psi_{sp}$ , i smanji se sadržaj  $2p$ -orbitala, onda se mora smanjiti sadržaj  $2s$ -orbitala u  $\psi'_{sp}$ , a sadržaj  $2p$ -orbitala mora onda porasti.

Vidimo (sl. 6.22.a) da su pri zbrajanju valnih funkcija obje valne funkcije lijevo od atomske jezgre pozitivne i u tom smjeru dolazi do pojačanja, dok su nadesno od jezgre jedna pozitivna a druga negativna te dolazi do smanjenja. Pri odbijanju valnih funkcija (sl. 6.22. b) imamo obratnu situaciju. Na taj način



Sl. 6.22. Miješanje atomskih orbitala istog atoma: sp-hybridizacija i  $sp^2$ -hybridizacija

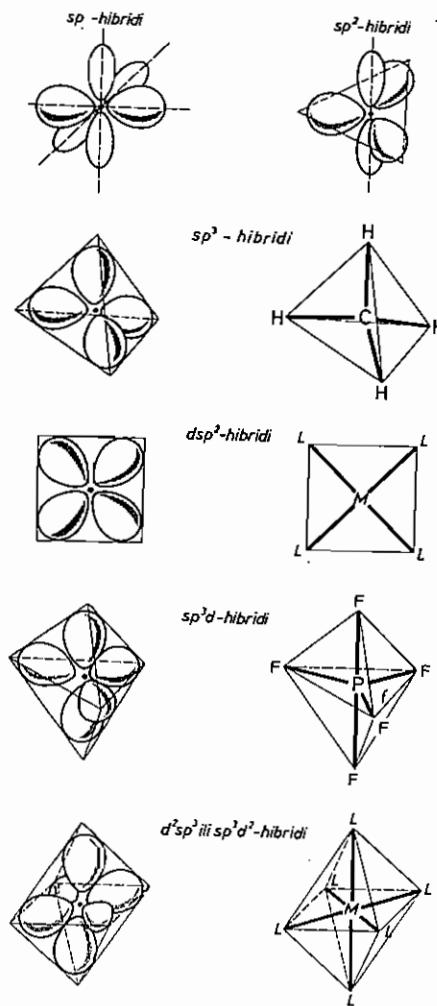
nastaju dvije sp-hybridne orbitale simetrične uzduž osi  $z$ , od kojih jedna ima veliko pozitivno krilo u jednom smjeru, a druga u suprotnom smjeru. Prema tome su dvije sp-hybridne orbitale *linearno simetrične* i nazivamo ih *linearnim hybridnim orbitalama*. Preostale nehybridizirane dvije p-orbitala ( $2p_x$  i  $2p_z$ ) i sp-hybridne orbitale su međusobno okomite. Vidimo (sl. 6.21. i 6.22.) da su hybridne atomske orbitale »deblje« od p-orbitala i zbog toga se mogu jači preklapiti s drugim atomskim orbitalama i dati čvršću  $\sigma$ -vezu. Račun je pokazao da je relativni odnos jakosti  $\sigma$ -veze nastale iz s-orbitala, odnosno p-orbitala, odnosno sp-hybridne orbitala  $1:3,3:5$ .

U drugom slučaju (sl. 6.22. c, d i e) »miješa« se jedna s-orbitala s dvije p-orbitala i nastaju *tri  $sp^2$ -hybridne atomske orbitale*, tj. svaka od tri hybridne orbitala ima  $1/3$  karaktera s-orbitale i  $2/3$  karaktera p-orbitale, npr.:

$$\psi_{sp^2} = \psi_{2s} - \psi_{2p_z}$$

$$\psi'_{sp^2} = \psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y}$$

$$\psi''_{sp^2} = \psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y}$$



Sl. 6.23. Usmjerenošć hibridnih orbitala u prostoru

Vidimo (sl. 6.23) da nastale tri  $sp^2$ -hibridne orbitale leže u istoj ravnini i da međusobno zatvaraju kut od  $120^\circ$ . Takav raspored  $sp^2$ -hibridnih orbitala u prostoru nazivamo *trokutastom simetrijom u ravnini*, a orbitale nazivamo *trokutasto hibridni orbitali*. Nehibridizirana treća p-orbitala ( $2p_z$ ) stoji, dakle, okomito na ravninu  $sp^2$ -hibridnih orbitala (sl. 6.23).

U trećem slučaju »miješa« se jedna s-orbitala sa sve tri p-orbitale i nastaju *četiri  $sp^3$ -hibridne atomske orbitale*, od kojih svaka ima  $1/4$  karaktera s-orbitale i  $3/4$  karaktera p-orbitale:

$$\psi_{sp^3} = \psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}$$

### 6.3. Kovalentna veza

$$\psi'_{sp^3} = \psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}$$

$$\psi''_{sp^3} = \psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}$$

$$\psi'''_{sp^3} = \psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}$$

One su slične navedenim  $sp$ - i  $sp^2$ -hibridnim orbitalama, ali su prostorno usmjerenе prema četiri ugla tetraedra (sl. 6.23) i međusobno zatvaraju kut od  $109^\circ$ . Zato govorimo kod  $sp^3$ -hibridizacije o *tetraedarskoj simetriji* i orbitale nazivamo *tetraedarskim hibridnim orbitalama*. Zanimljivo je spomenuti da  $sp^2$ -hibridi i  $sp^3$ -hibridi imaju nešto manju mogućnost preklapanja s drugim orbitalama nego  $sp$ -hibridi. Prije spomenuti relativni odnos jakosti nastale  $\sigma$ -veze je za  $sp$ -hibride,  $sp^2$ -hibride i  $sp^3$ -hibride  $5:4,7:4,3$ .

Kao što smo već kazali, hibridizirati se mogu samo one atomske orbitale koje se malo razlikuju u energiji. Takav slučaj imamo kod s-orbitala, p-orbitala i d-orbitala atoma težih elemenata (v. sl. 5.34). Zato osim spomenutih  $sp$ -,  $sp^2$ - i  $sp^3$ -hibridnih orbitala postoje i takve koje uključuju i d-orbitale (sl. 6.23); mala nasuprotna krila hibridnih orbitala u ovom su prikazu izostavljena radi preglednosti. O njima će se potanko kasnije govoriti. Ovdje ćemo samo navesti najvažnije vrste i njihovu usmjerenuost u prostoru. Ako u procesu hibridizacije sudjeluje jedna d-orbitala nižeg kvantnog nivoa, zatim jedna s-orbitala i dvije p-orbitale slijedećega višeg kvantnog nivoa nastaju četiri  $dsp^2$ -hibridne atomske orbitale. One leže u jednoj ravnini i međusobno zatvaraju kut od  $90^\circ$ , odnosno usmjerene su prema uglovima kvadrata (sl. 6.23). Stoga u ovom slučaju govorimo o *kvadratnoj simetriji u ravnini*, a orbitale nazivamo *kvadratnim hibridnim orbitalama*. Ako u hibridiziranju sudjeluju jedna s-orbitala, tri p-orbitale i jedna d-orbitala istog kvantnog nivoa, nastaje pet  $sp^3d$ -hibridnih atomskih orbitala. One su usmjerene prema uglovima *trigonske bipiramide* (sl. 6.23). Nadalje, hibridizacijom dviju d-orbitala s jednom s-orbitalom i tri p-orbitale nastaje šest  $d^2sp^3$  ili  $sp^3d^2$ -hibridnih atomskih orbitala, već prema tome pripadaju li dvije d-orbitale nižem ili istom kvantnom nivou kao s-orbitale i p-orbitale. Nastale hibridne orbitale usmjerene su prema uglovima oktaedra (sl. 6.23) i govorimo o *oktaedarskoj simetriji*, a orbitale nazivamo *oktaedarskim hibridnim orbitalama*. Konačno, hibridizacijom četiriju d-orbitala nižeg kvantnog nivoa s jednom s-orbitalom i tri p-orbitale slijedećeg višeg kvantnog nivoa nastaje osam  $d^4sp^3$ -hibridnih atomskih orbitala. One su u prostoru usmjerene prema uglovima dodekaedra i govorimo o *dodekaedarskoj simetriji*. U tablici 6-II prikazane su spomenute najvažnije vrste hibridizacije.

Međutim, treba naglasiti da hibridizirane atomske orbitale nisu nadene u izoliranim atomima i da prema tome proces hibridizacije stvarno jedan

TABLICA 6-II  
Najvažnije hibridizacije

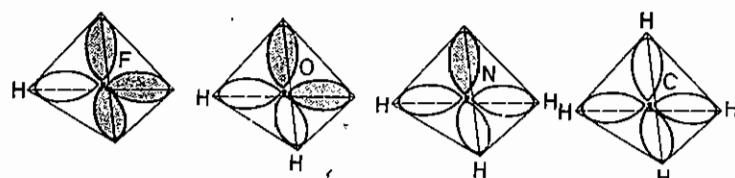
Hibridizacija	Broj orbitala	Usmjerenošć orbitala
$sp$	2	u jednoj liniji
$sp^2$	3	u jednoj ravnini pod $120^\circ$ (trokut)
$sp^3$	4	prema uglovima tetraedra
$dsp^2$	4	u jednoj ravnini pod $90^\circ$ (kvadrat)
$sp^3d$	5	prema uglovima trigonske bipiramide
$d^2sp^3$ , $sp^3d^2$	6	prema uglovima oktaedra
$d^4sp^3$	8	prema uglovima dodekaedra

matematički proces. Teorija valencije prepostavlja da do hibridizacije atomskih orbitala vjerojatno dolazi u procesu nastajanja kemijske veze. No, osnovno je to da se svojstva te veze mogu rastumačiti tim imaginiranim stanjem atoma, odnosno kvantomehaničkim modelom.

Primjenimo sada pojam hibridizacije pri nastajanju veze među atomima. Nastavimo s *modelom metana*. Hibridizacijom jedne 2s- i triju 2p-orbitala ugljikova atoma nastaju četiri degenerirane  $sp^3$ -hibridne atomske orbitale:



One daju preklapanjem sa po jednom 1s-orbitalom vodikovih atoma četiri degenerirane molekulske orbitale. Osam veznih elektrona atoma ugljika i vodika ulaze u četiri degenerirane molekulske orbitale i tako nastaju četiri ekvivalentne  $\sigma$ -veze u molekuli  $CH_4$  (v. sl. 6.23. i 6.24).



Sl. 6.24. Tetraedarski modeli molekula  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  i  $CH_4$  (VSEPR-model)

Kod kovalentnih spojeva i ostalih *elementa četvrte skupine* periodnog sustava, kao Si, Ge i Sn, postoji  $sp^3$ -hibridizacija s tetraedarskom simetrijom kovalentnih veza.

Spomenuta odstupanja kuta što ga zatvaraju  $\sigma$ -veze u molekulama  $H_2O$  i  $NH_3$  od vrijednosti  $90^\circ$  također tumači moderna teorija valencije pojmom hibridizacije. Naime, u procesu hibridizacije mogu sudjelovati i atomske orbitale koje su popunjene elektronskim parom. Na taj način dolazimo do *tetraedarskih modela molekula*  $HF$ ,  $H_2O$  i  $NH_3$ , kako je prikazano na sl. 6.24.  $sp^3$ -hibridne orbitale služe za smještaj vezujućih elektronskih parova, tj. za stvaranje  $\sigma$ -veze, i za smještaj slobodnih elektronskih parova središnjeg atoma (F, O i N). Ove posljednje označene su crtkano na sl. 6.24. Hibridne orbitale sa slobodnim elektronskim parom imaju manje energije, tj. bliže su središnjem atomu, jer na slobodni elektronski par djeluje samo jedna atomska jezgra a na vezni elektronski par dvije jezgre. Time je naboј elektronskog oblaka veznog elektronskog para djelomično neutraliziran naboјem jezgre vodika. Zato hibridne orbitale sa slobodnim elektronskim parom imaju veću gustoću naboja elektronskog oblaka i jače odbijaju nego hibridne orbitale s veznim elektronskim parom. Zbog toga, što je veći broj hibridnih orbitala sa slobodnim elektronskim parom u molekuli, to oni jače odbijaju orbitalne

### 6.3. Kovalentna veza

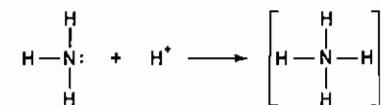
s veznim elektronima i kut što ga zatvaraju  $\sigma$ -veze sve je manji od  $109^\circ$ , odnosno sve bliži vrijednosti od  $90^\circ$ :

atom:	C	N	O
broj slobodnih elektronskih parova:	0	1	2
kut između $\sigma$ -veza:	$109^\circ$	$107^\circ$	$105^\circ$

Drugim riječima, što je veći broj slobodnih elektronskih parova, to se s-karakter hibridnih orbitala sve više smanjuje i približava p-karakteru. Što je, dakle, veća razlika u odbijnoj moći između orbitala sa slobodnim i veznim elektronskim parom, to je kut između  $\sigma$ -veza bliži  $90^\circ$ , kakav se i očekuje za čiste p-orbitale. Zato, što je molekula veća ( $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$  ili  $NH_3 < PH_3 < AsH_3 < SbH_3$ ), vezni su elektronski parovi dalje od središnjeg atoma, i zato ih lakše potisnu slobodni elektronski parovi jednog prema drugom. Posljedice je manji kut između  $\sigma$ -veza, što je i nađeno strukturnom analizom. Osim toga, elektronske ljske većih molekula ( $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ , kao i  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ ) nisu popunjene s četiri elektronska para, kao što su kod molekula  $H_2O$  i  $NH_3$ . Zbog toga elektroni većih molekula raspolažu s više prostora. Kako orbitale ne ispunjavaju sav taj prostor, mogu se više približiti jedna drugoj, što opet dovodi do manjeg kuta između  $\sigma$ -veza.

Kut što ga zatvaraju  $\sigma$ -veze ovisi i o vrsti atoma koji je vezan za središnji atom. Što je veći afinitet za elektrone vezanog atoma, to je vezni elektronski par dalje od središnjeg atoma (v. str. 256). Time se smanjuje odbijanje između orbitala s veznim elektronskim parovima i kut između  $\sigma$ -veza opada. Tako je kut između veza u molekuli  $PI_3$   $102^\circ$ , a u molekuli  $PCl_3$   $100^\circ$ , jer je afinitet za elektrone atoma Cl veći nego atoma I.

Iako se  $sp^3$ -hibridni karakter orbitala sa slobodnim elektronskim parom, tj. njegov položaj, ne može izravno odrediti strukturnom analizom, ipak nam to može indicirati činjenica da  $sp^3$ -hibridne orbitale daju znatno čvršću vezu nego s-orbitale i p-orbitale (v. str. 225). Vidjet ćemo kasnije (str. 428) da se na slobodni elektronski par može vezati proton. Sto je jači p-karakter orbitala sa slobodnim elektronskim parom, odnosno što je slabiji njezin hibridni karakter, to je i veza s protonom slabija. Vrlo stabilne molekulske ione grade s protonom molekule  $HF$ ,  $H_2O$  i  $NH_3$ , a to su  $H_2F^+$ ,  $H_3O^+$  i  $NH_4^+$ :

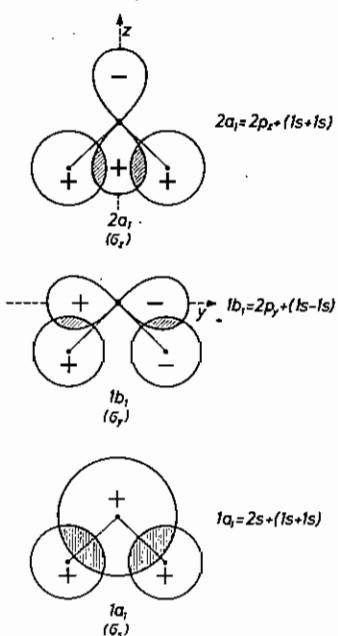


Međutim, molekule  $HCl$  i  $H_2S$  uopće ne vežu proton, a molekula  $PH_3$  vrlo ga slabo veže i daje nepostojan molekulska ion  $PH_4^+$ . Znači, u prvom slučaju su orbitali sa slobodnim elektronskim parom  $sp^3$ -hibridnog karaktera, a u drugom slučaju p-karaktera.

Očito je, dakle, da različito medusobno odbijno djelovanje orbitala sa slobodnim i vezujućim elektronskim parom utječe na simetriju strukture molekula.

Najviše simetričnu strukturu svakako imaju molekule u kojima su oko središnjeg atoma ekvivalentni elektronski parovi, npr. molekula  $\text{CH}_4$ . Takav pristup razmatranja simetrije strukture molekula (R. J. GILLESPIE i R. S. NYHOLM) naziva se *VSEPR-modelom* (prema engleskom *valence shell electron pair repulsion*, tj. odbijanje elektronskih parova valentne ljudske).

Kod primjene teorije molekulskih orbitala nije se potrebno, općenito, koristiti hibridizacijom (iako se to često čini, v. str. 211. i sl. 6.12.c), jer se prema toj teoriji grade molekulske orbitale linearnom kombinacijom atomskih orbitala u jednom jedinom stupnju. Udio preklapanja pojedinih atomskih orbitala određuje karakter nastalih molekulskih orbitala (v. npr. molekulu  $\text{HF}$ , str. 219), što je analogno postupku hibridizacije. Uzmimo kao primjer *molekulu vode*.

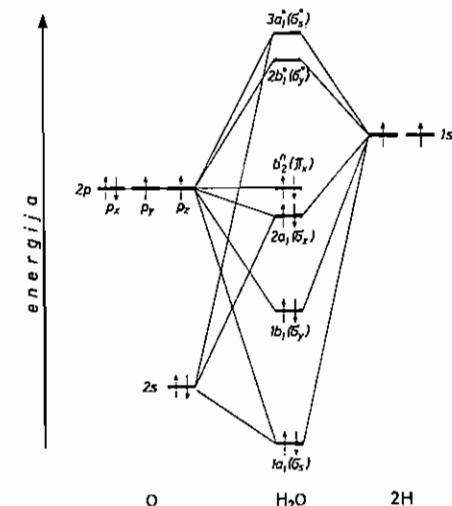


Sl. 6.25. Vezne molekulske orbitale u molekuli vode

Vidjeli smo (str. 220) da za linearnu kombinaciju atomskih orbitala ostaju na raspolaganju dvije  $1s$ -orbitalne od dva atoma vodika te  $2s$ -orbitala i tri  $2p$ -orbitala atoma kisika. Znamo da nastale dvije veze čine kut od  $105^\circ$ . Uz taj uvjet kao i uvejt da vezne molekulske orbitale nastaju preklapanjem atomskih orbitala iste simetrije, prikazane su na sl. 6.25. mogućnosti preklapanja takvih atomskih orbitala koje daju vezne molekulske orbitale. Njih zapravo ne bismo smjeli označiti označom  $\sigma$  jer ne odgovaraju toj simetriji (valjkasti oblik, v. sl. 6.10). Zato se označuju označom *vrste simetrije* kojoj pripadaju (v. str. 325), i to:  $1a_1$ -orbitala ( $\sigma_s$ ),  $1b_1$ -orbitala ( $\sigma_y$ ) i  $2a_1$ -orbitala ( $\sigma_z$ ). Kako je ova posljednja energijski najviša i u području energije kisikovih atomskih orbitala, ona stvarno ne pridonosi

### 6.3. Kovalentna veza

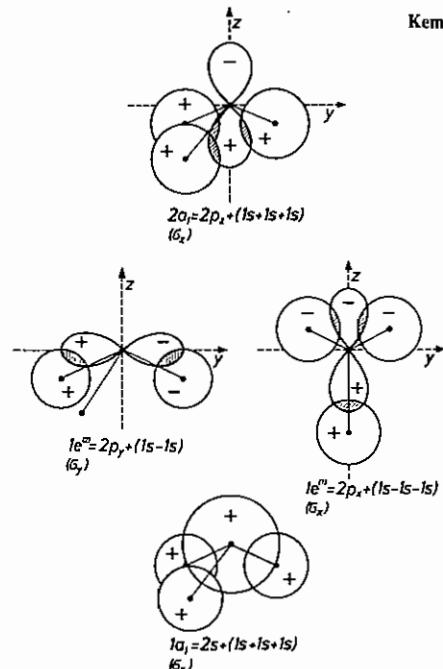
energiji veze i možemo je smatrati neveznom molekulskom orbitalom. Isto tako daje neveznu molekulsku orbitalu  $2p_z$ -orbitalu kisika, jer se prostorno ne može preklapiti s  $1s$ -orbitalama vodika. S obzirom na vrstu simetrije ona je  $b_2^g$ -orbitala, ( $\pi_z$ ). Odgovarajući dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala molekule  $\text{H}_2\text{O}$  prikazan je na sl. 6.26. U tom dijagramu uzeto je u obzir preklapanje svih atomskih orbitala iste simetrije, što kod slikovitog prikaza na sl. 6.25. nije učinjeno.



Sl. 6.26. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala molekule vode

Naime, orbitala  $2p_z$  je iste simetrije ( $a_1$ ) kao i orbitala  $1s$  i  $2s$  te s njima sudjeluje u linearnoj kombinaciji (nastaju molekulske orbitalne  $1a_1$ ,  $2a_1$ , i  $3a_1^*$ ). Prema tome, elektroni u molekulskim orbitalama  $1a_1$  i  $1b_1$  pridonose vezi dvaju vodikovih atoma s jednim kisikovim atomom i vezi O-H su jednake duljine (delokalizirane orbitale, v. str. 239). Elektronski parovi u nevezanim molekulskim orbitalama  $2a_1$  i  $b_2^g$  zapravo su slobodni elektronski parovi na kisikovom atomu. Vidimo da su i u molekuli  $\text{H}_2\text{O}$ , kao i kod molekule  $\text{HF}$ , elektroni više uz atom kisika nego uz atome vodika. Žato ima kovalentna veza H—O određen ionski karakter ( $\text{H}_2\text{O}$  je dipolna molekula, v. str. 255). Elektronski par u energijski najvišoj neveznoj  $b_2^g$ -orbitali omogućuje molekuli  $\text{H}_2\text{O}$  da je donor tog elektronskog para u kompleksnim reakcijama (v. str. 306).

Na analogan način kao kod molekule  $\text{H}_2\text{O}$  možemo primjeniti teoriju molekulskih orbitala i na *molekulu amonijaka*. U molekuli  $\text{NH}_3$  nalaze se tri atoma vodika i jedan atom dušika na vrhovima trostrane piramide (v. sl. 6.20). Atomi vodika su u jednoj ravnini, koja je okomita na glavnu os simetrije (os  $z$ ). Kutašto ga međusobno zatvaraju veze H—N iznosi  $107^\circ$ . Zbog toga je moguće preklapanje  $2s$ -orbitala i  $2p$ -orbitala atoma dušika s tri  $1s$ -orbitala atoma vodika, kako je prikazano na sl. 6.27, kada nastaju vezne molekulske orbitale. Naime,  $2p$ -orbitala atoma dušika međusobno zatvaraju kut od  $90^\circ$  pa je moguće da se preklapaju s  $1s$ -orbitalama atoma vodika samo postrance. S obzirom na vrstu



Sl. 6.27. Vezne molekulske orbitale u molekuli amonijaka

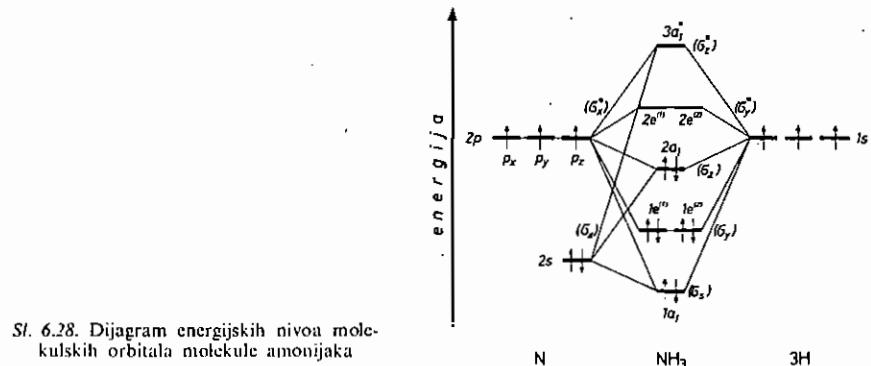
simetrije orbitala (v. str. 325) nastaju četiri vezne orbitale:  $1a_1$ -orbitala ( $\sigma$ ) najniže energije, dvije degenerirane e-orbitale,  $1e^{(1)}$  i  $1e^{(2)}$  ( $\sigma_x$  i  $\sigma_y$ ) i  $2a_1$ -orbitala ( $\sigma_z$ ) više energije. Odgovarajući dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala prikazan je na sl. 6.28. Vidimo da je  $2a_1$ -orbitala ( $\sigma_z$ ) više energije zapravo nevezna orbitala slobodnoga elektronskog para na dušikovu atomu. Vezne molekulske orbitalate  $1a_1$  i dvije  $1e^{(1)}$  i  $1e^{(2)}$  čine tri veze dušikova atoma s tri vodikova atoma. Sve tri veze N—H jednake su duljine, jer su tri vezne orbitale ( $1a_1$ ,  $1e^{(1)}$  i  $1e^{(2)}$ ) ravnomjerno raspodijeljene između atoma dušika i tri atoma vodika (delokalizirane orbitale, v. str. 239). Elektroni se nalaze više u području dušikova atoma, što daje kovalentnim vezama staniot ionski karakter ( $NH_3$  je dipolna molekula, v. str. 255). Slobodan elektronski par u energijski višoj  $2a_1$ -orbitali dovoljno je reaktivan da molekula  $NH_3$  bude donor elektronskog para (tj. ligand, v. str. 306).

Prema teoriji molekulskih orbitala nastaje veza između atoma ugljika i četiri atoma vodika u molekuli metana odgovarajućom linearom kombinacijom  $1s$ -orbitala četiriju atoma vodika sa  $2s$  i  $2p$ -orbitalama atoma ugljika. Pri tome moramo uzeti u obzir već spomenuti tetraedarski raspored četiriju atoma vodika oko atoma ugljika u molekuli  $CH_4$  (v. sl. 6.23. i sl. 6.24). Linearom kombinacijom  $2s$ -orbitala atoma ugljika sa  $1s$ -orbitalama četiriju atoma vodika nastaje jedna vezna molekulska orbitala  $\sigma_c$  ili (s obzirom na simetriju)  $1a_1$ :

$$1a_1 = 2s_C + (1s_{H_a} + 1s_{H_b} + 1s_{H_c} + 1s_{H_d})$$

i jedna protuvezna molekulska orbitala  $\sigma_c^*$  ili  $2a_1$ :

$$2a_1 = 2s_C - (1s_{H_a} + 1s_{H_b} + 1s_{H_c} + 1s_{H_d}).$$



Sl. 6.28. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala molekule amonijaka

Zatim linearom kombinacijom  $1s$ -orbitala četiri atoma vodika sa  $2p$ -orbitalom atoma ugljika (v. sl. 6.29) nastaje vezna molekulska orbitala  $\sigma$ , ili  $1t_2^{(3)}$ :

$$1t_2^{(3)} = 2p_z + (1s_{H_a} + 1s_{H_b} - 1s_{H_c} - 1s_{H_d})$$

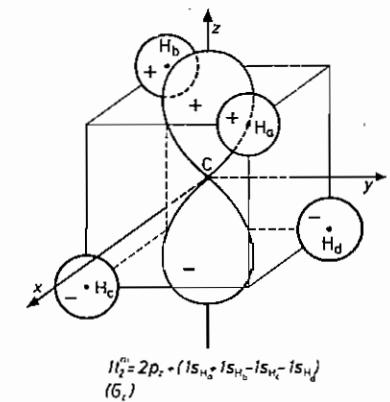
i protuvezna molekulska orbitala  $\sigma_c^*$  ili  $2t_2^{(3)}$ :

$$2t_2^{(3)} = 2p_z - (1s_{H_a} + 1s_{H_b} - 1s_{H_c} - 1s_{H_d}).$$

Analognim linearim kombinacijama  $2p_x$  i  $2p_y$  orbitala atoma ugljika sa po četiri  $1s$ -orbitala atoma vodika nastaju daljnje dvije vezne molekulske orbitale  $\sigma_x$  i  $\sigma_y$  ili  $1t_2^{(1)}$  i  $1t_2^{(2)}$  (koje čine sa  $\sigma_z$  ili  $1t_2^{(3)}$  orbitalom tri degenerirane molekulske orbitale):

$$1t_2^{(1)} = 2p_x + (1s_{H_a} + 1s_{H_b} - 1s_{H_c} - 1s_{H_d})$$

$$1t_2^{(2)} = 2p_y + (1s_{H_a} + 1s_{H_d} - 1s_{H_b} - 1s_{H_c})$$



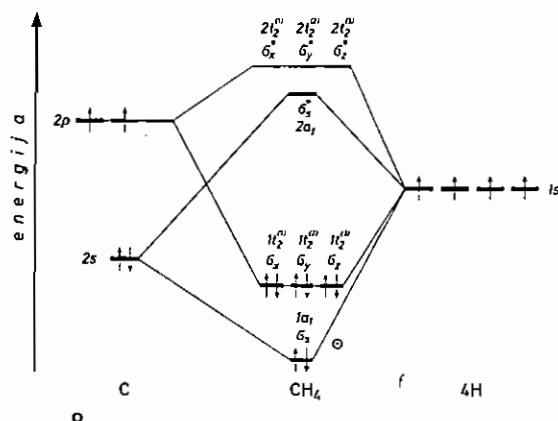
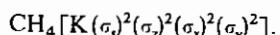
Sl. 6.29. Sastavljanje 2p-orbitale atoma ugljika s četiri 1s-orbitale atoma vodika u veznu molekulsku orbitalu molekule metana

i dvije protuvezne molekulske orbitale  $\sigma_x^*$  i  $\sigma_y^*$  ili  $2t_2^{(1)}$  i  $2t_2^{(2)}$ :

$$2t_2^{(1)} = 2p_x - (1s_{H_a} + 1s_{H_c} - 1s_{H_b} - 1s_{H_d})$$

$$2t_2^{(2)} = 2p_y - (1s_{H_a} + 1s_{H_d} - 1s_{H_b} - 1s_{H_c}).$$

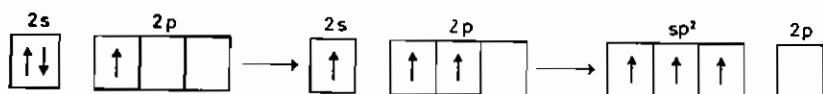
Odgovarajući dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala prikazan je na sl. 6.30. Osam valentnih elektrona (četiri od atoma ugljika i četiri od četiri atoma vodika) popunjuju četiri vezne molekulske orbitale i elektronska je konfiguracija molekule  $CH_4$



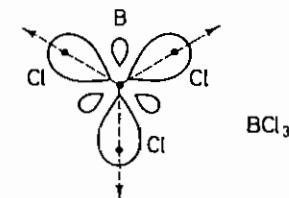
Sl. 6.30. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala u molekuli metana

Kako su sve četiri  $\sigma$ -veze ravnomjerno podijeljene između četiri atoma vodika i jednog atoma ugljika (delokalizirane orbitale, v. str. 239), to su sve četiri veze C—H iste duljine.

Borov atom ima elektronsku konfiguraciju  $B(1s^2)(2s^2)(2p^1)$  te bi trebao biti monokovalentan zbog jednog nesparenog elektrona u  $2p$ -orbitali. Međutim, bor je u svojim spojevima trikvalentan. Znači da u kemijskoj vezi sudjeluju i dva elektrona  $2s$ -orbitale. Kako je strukturna analiza pokazala da su sve tri  $\sigma$ -veze, npr., u molekuli bor-triklorida,  $BCl_3$ , jednake, očito je da pri nastajanju molekule dolazi do procesa hibridizacije jedne  $2s$ -orbitale s dvjema  $2p$ -orbitalama:



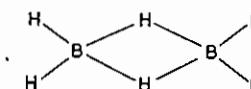
Tri  $sp^2$ -hibridne orbitale leže, kako znamo, u jednoj ravnini i međusobno zatvaraju kut od  $120^\circ$ . Slobodna  $2p$ -orbitala okomita je na ravninu  $sp^2$ -hibrida. Struktura molekule  $BCl_3$  prikazana je na sl. 6.31. Vidimo da borov atom



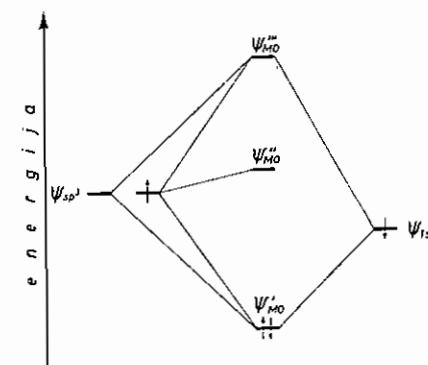
Sl. 6.31. Struktura molekule  $BCl_3$

u molekuli  $BCl_3$  (a također i u  $BF_3$ ) nema stabilnu popunjenu oktetnu strukturu, već nestabilnu sekstetu strukturu sa šest elektrona. Kažemo da borov atom ima manjak elektrona. Zbog toga borov atom u takvim molekulama nastoji poprimiti oktetnu strukturu te se veže s drugim molekulama (v. str. 276).

Pri spajajući s vodikom uopće ne nastaje nestabilna monomerna molekula  $BH_3$ , već dimerna molekula diborana  $B_2H_6$ , kao i polimerne molekule različitih poliborana, odnosno bor-hidrida. Strukturna analiza je pokazala da je razmještaj atoma u dimernoj strukturi molekule  $B_2H_6$  ovaj:



tj. dva vodikova atoma vežu kao mostovi dva borova atoma. Veza između tih dvaju mostnih vodikovih atoma i borovih atoma dulja je (133 pm) nego veza između ostalih vodikovih atoma i borovih atoma (119 pm). Ovakva mosna struktura može se rastumačiti tako da svaki borov atom tvori četiri  $sp^3$ -hibridne atomske orbitale. Njima stoji na raspolažanju od svakog borova atoma po tri nesparena elektrona. Po dvije od tih  $sp^3$ -orbitala svakog borova atoma daju preklapanjem s 1s-orbitalamu četiri vodikova atoma četiri normalne  $\sigma$ -veze. Time je preostalo svakom borovu atому po jedan nespareni elektron i po dvije  $sp^3$ -orbitale. Jedna od  $sp^3$ -orbitala jednog borova atoma i jedna od  $sp^3$ -orbitala drugog borova atoma zajedno se preklapaju s jednom 1s-orbitalom jednog vodikova atoma, tj. njihovom linearnom kombinacijom moraju nastati tri molekulske orbitale (v. str. 242). od



Sl. 6.32. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala u  $B_2H_6$  nastalih preklapanjem dva  $sp^3$ -hibrida i 1s-orbitale

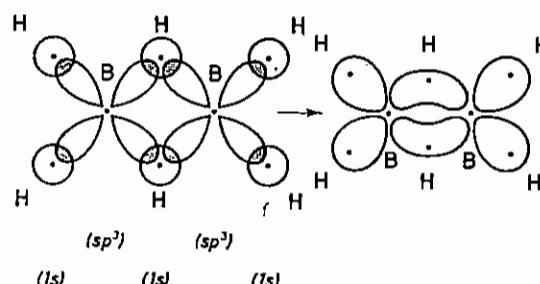
kojih je jedna vezna (niže energije), druga nevezna (približno iste energije kao  $sp^3$ -hibridi) i treća protuvezna (više energije):

$$\psi'_{MO} = \psi'_{sp^3} + \psi_{1s} + \psi'_{sp^3} \quad (\text{vezna})$$

$$\psi''_{MO} = \psi_{sp^3} - \psi'_{sp^3} \quad (\text{nevezna})$$

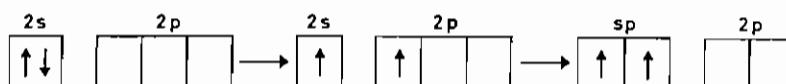
$$\psi'''_{MO} = \psi_{sp^3} - \psi_{1s} + \psi'_{sp^3} \quad (\text{protuvezna})$$

Nastala vezna molekulska orbitala ( $\psi'_{MO}$ ) obuhvaća, dakle, tri atomske jezgre, tj. dvije jezgre borovih atoma i jednu jezgru vodikova atoma, a sadrži elektronski par nastao spajanjem jednog borova i jednog vodikova elektrona (sl. 6.32). Takva molekulska orbitala *oblika banane*, kako je prikazano na sl. 6.33, koja se proteže preko tri atomske jezgre i međusobno ih veže, naziva se *vezom triju centara* (engl. »three-center bond»). Analogna druga veza triju centara nastaje i međusobnim preklapanjem četvrtog  $sp^3$ -hibrida svakog borova atoma s  $1s$ -orbitalom vodikova atoma (sl. 6.33). Uzmemo li sada u obzir mogućnost nastajanja ovakve veze triju centara, onda stvarno borov atom nema spomenuti »manjak« elektrona.



Sl. 6.33. Nastajanje veze triju centara i struktura molekule  $B_2H_6$

Berilij je, npr., u spoju *berilij-klorida*,  $BeCl_2$ , dikovalentan, pa moramo pretpostaviti u beriljevim kovalentnim spojevima da beriljev atom elektronske konfiguracije  $Be(1s^2)(2s^2)$  ima hibridizirane jednu  $2s$  i jednu  $2p$ -orbitalu:



Dva linearne  $sp$ -hibrida omogućuju beriljevu atomu njegovu dikovalentnost.

Kako litijev atom zbog male energije ionizacije lako stvara ion, to je s beriljem završena mogućnost nastajanja kovalentne veze kod elemenata prve kratke periode. Budući da L-ljuska atoma tih elemenata može primiti najviše osam elektrona, tj. po jedan elektronski par u četiri orbitale drugoga kvantnog nivoa ( $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ ), vidimo da je maksimalna kovalencija elemenata prve kratke periode četiri. Više valentno stanje od četiri zahtijevalo bi kod tih atoma veliku energiju za promaknuće elektrona u ncku orbitalu višega kvantnog nivoa. Zato, na primjer, ne postoji pentakovalentan dušikov atom.

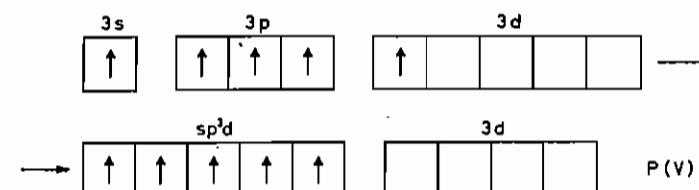
### 6.3. Kovalentna veza

Međutim, atomi elemenata dalnjih perioda periodnog sistema mogu biti i više nego tetrakovalentni, jer im stoje na raspolaganju i d-orbitale istoga kvantnog nivoa. Ne samo to, atomi tih elemenata mogu biti i *multivalentni*, jer određenom hibridizacijom s-orbitala, p-orbitala i d-orbitala mogu činiti određeni broj veza s drugim atomima. Prema tome, možemo kazati da kod tih atoma dolazi do *odstupanja od pravila okteta* pri vezanju s drugim atomima.

Tako je fosforni atom *trikovalentan* u molekuli  $PCl_3$ , što odgovara njegovoj normalnoj elektronskoj konfiguraciji M-ljuske s tri nesparena elektrona:



U molekuli  $PCl_5$  fosforni atom je *pentakovalentan* zahvaljujući promaknuću elektrona iz  $3s$ -orbitale u  $3d$ -orbitalu i  $sp^3d$ -hibridizaciji (v. sl. 6.21):

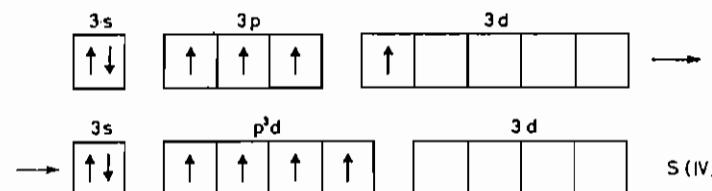


Na taj način fosforni atom ima u molekuli  $PCl_5$  deset, a' ne osam (oktet) elektrona u valentnoj ljusci.

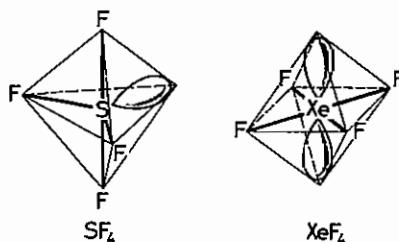
Slično imamo kod sumpornog atoma, čija normalna elektronska konfiguracija M-ljuske odgovara njegovoj *divalentnosti*, npr. u molekuli  $H_2S$ :



Promaknućem elektrona iz  $3p$ -orbitale u  $3d$ -orbitalu i hibridizacijom, sumporni atom postaje *tetrakovalentan*, kao u molekuli  $SF_4$ :



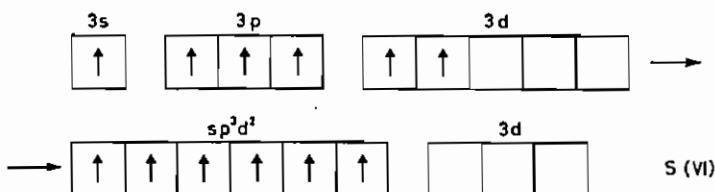
Slobodan elektronski par 3s-orbitale zbog jačeg odbijanja uvjetuje smještaj atoma F oko atoma S u obliku nepravilnog tetraedra, kako je prikazano na sl. 6.34. Na temelju toga možemo pretpostaviti da su četiri vezne orbitale i peta

Sl. 6.34. Struktura molekula  $\text{SF}_4$  i  $\text{XeF}_4$ 

orbitala sa slobodnim elektronskim parom usmjereni prema uglovima iskrivljene trigonske bipiramide (kut što ga čine veze F—S—F u horizontalnoj ravnini manji je od  $120^\circ$ , a onaj u vertikalnoj ravnini manji je od  $180^\circ$ ). To znači da vjerojatno dolazi i do hibridizacije 3s-orbitale sa slobodnim elektronskim parom:



Tako ima sumporov atom u molekuli  $\text{SF}_4$  deset elektrona u svojoj valentnoj ljusci. Ako se promakne i elektron iz 3s-orbitale u 3d-orbitalu nastaje  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -hibridizacijom (v. sl. 6.23) heksakovalentan sumporni atom u molekuli  $\text{SF}_6$ :

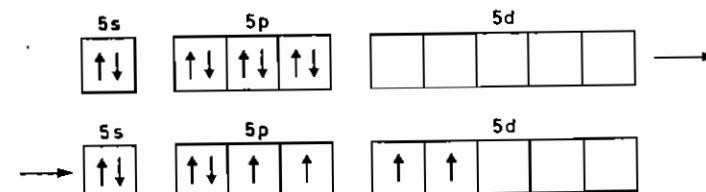


Time sumporni atom ima u molekuli  $\text{SF}_6$  dvanaest elektrona u valentnoj ljusci.

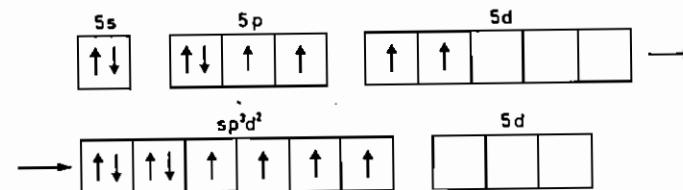
Kao daljnji primjer odstupanja od pravila okteta možemo navesti strukturu molekule *ksenon-tetrafluorid*,  $\text{XeF}_4$ . Kazali smo da atomi plemenitih plinova imaju toliko stabilnu elektronsku konfiguraciju da se ne spajaju ni medusobno (monoatomske molekule) ni s drugim atomima. Naime, za njihovo valentno stanje potrebne je prevelika energija da bi se elektron promakao iz p-orbitale u d-orbitalu čak istoga kvantnog nivoa. Međutim, kako razlika u energijama između p-orbitala i d-orbitala opada s porastom glavnoga kvantnog broja (v. sl. 5.34), to je kod ksenonova atoma potrebna relativno najmanja energija da se promakne njegov elektron iz 5p-orbitale u 5d-orbitalu. Zato je u novije doba uspjelo dobiti niz prilično stabilnih ksenon-fluorida ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ), pa čak i *kripton-fluorid* ( $\text{KrF}_2$ ). Strukturnom analizom nađeno je da je molekula  $\text{XeF}_4$  kvadratne

### 6.3. Kovalentna veza

geometrijske strukture. Atom Xe i četiri atoma F u istoj su ravnini. Atom Xe je u sredini, a atomi F na uglovima kvadrata, kako je prikazano na sl. 6.34. Takva geometrijska struktura molekule  $\text{XeF}_4$  proizlazi iz elektronske konfiguracije O-ljuske ksenonova atoma. Promaknućem dvaju elektrona iz 5p-orbitale u 5d-orbitale nastaju četiri nesparena elektrona:



koji omogućuju vezanje četiri fluorova atoma. Kako su četiri nastale  $\sigma$ -veze ekvivalentne, moramo pretpostaviti određenu hibridizaciju. S obzirom na spomenuti raspored atoma Xe i četiri atoma F, moramo pretpostaviti da se radi o oktaedarskoj  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -hibridizaciji (v. sl. 6.23), u kojoj sudjeluju i slobodni elektronski parovi:

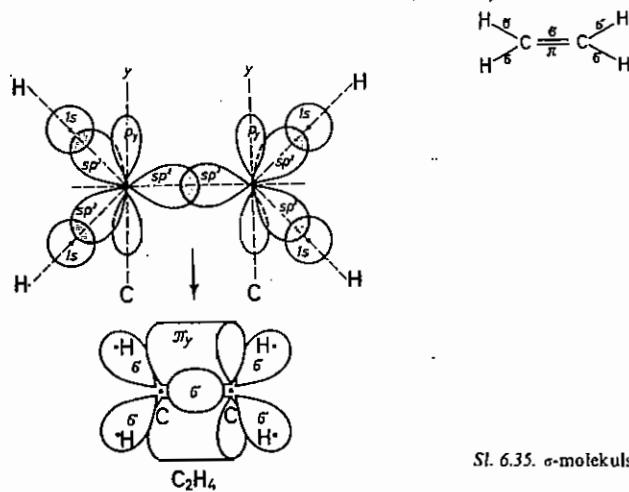


$\text{sp}^3\text{d}^2$ -hibridne orbitale sa slobodnim elektronskim parovima zbog jačeg odbijanja smjestile su se jedna nasuprot drugoj (prema gornjem i donjem uglu oktaedra), dok se ostale četiri vezne  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -hibridne orbitale nalaze u jednoj ravnini usmjerene prema preostala četiri ugla oktaedra. Na taj način središnji ksenonov atom ima oko sebe u valentnoj ljusci 12 elektrona.

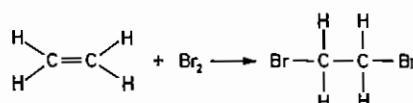
**6.3.6. Višestruka veza.** Do sada smo razmatrali strukturu molekula u kojima su atomi povezani jednostrukom vezom. Već smo naglasili (v. str. 210) da je prilikom povezivanja atoma višestrukom vezom — dvostrukom ili trostrukom — samo jedna veza  $\sigma$ -veza, dok su sve ostale  $\pi$ -veze. Razmotrimo sada na nekoliko primjera nastajanje višestruke veze i strukturu molekula koje nastaju takvom vezom.

Višestruka veza osobito je raširena u molekulama organskih kemijskih spojeva. Razlog je taj što ugljikovi atomi lako grade višestruku vezu čak i između samih ugljikovih atoma. Najjednostavnije takve organske molekule s višestrukom vezom jesu molekula etena (etilena),  $\text{C}_2\text{H}_4$ , s dvostrukom vezom između ugljikovih atoma i molekula etina (acetilena),  $\text{C}_2\text{H}_2$ , s trostrukom vezom između ugljikovih atoma.

## Dvostruku vezu u molekuli etena (etilena)



tumači teorija valentne veze  $sp^2$ -hbridizacijom (v. str. 223. i sl. 6.23). Po dva od tri  $sp^2$ -hibrida (koji leže u istoj ravnini pod kutem od  $120^\circ$ ) svakog ugljikova atoma daju preklapanjem s  $1s$ -orbitalama četiri vodikova atoma četiri  $\sigma$ -veze, kako je prikazano na sl. 6.35. Preostala dva  $sp^2$ -hibrida od oba ugljikova atoma preklapanjem stvaraju primarnu  $\sigma$ -vezu. Time dolazi do tolikog zbljenja ugljikovih atoma da se preklope i preostale dvije p-orbitale (koje su okomite na ravninu  $sp^2$ -hibrida) i nastane dodatna  $\pi$ -veza. S obzirom na način i veličinu preklapanja (v. sl. 6.10) lako možemo zaključiti da je primarna  $\sigma$ -veza jača i energijom siromašnija od sekundarne  $\pi$ -veze. To i odgovara svojstvu molekule  $C_2H_4$  da lako veže, na primjer, dva atoma vodika ili broma pucanjem  $\pi$ -veze:



Prema teoriji molekulske orbitalne spajaju se dva ugljikova atoma i četiri vodikova atoma u molekulu  $C_2H_4$  tako da iz ukupno dvanaest valentnih atomskih orbitala (osam od dva ugljikova atoma i četiri od četiri vodikova atoma) nastaje preklapanjem dvanaest molekulske orbitala. Šest od njih su vezne, a šest protuvezne molekulske orbitalne. Pet od veznih i pet od protuveznih su  $\sigma$ , odnosno  $\sigma^*$  molekulske orbitalne. Preostale dvije su jedna vezna  $\pi$  molekulska orbitala i jedna protuvezna  $\pi^*$  molekulska orbitala. Prema tome, dvanaest valentnih elektrona od dva ugljikova i četiri vodikova atoma upotrijebi pet veznih  $\sigma$  molekulske orbitalne i jednu veznu  $\pi$  molekulska orbitala. Odmah vidimo razliku u interpretaciji između teorije valentne veze i teorije molekulske orbitalne. Dok se u teoriji valentne veze uzima da je elektronski par  $\sigma$ -veze ili  $\pi$ -veze lokaliziran između određena dva atoma i čini lokaliziranu molekulsu orbitalu,

## 6.3. Kovalentna veza

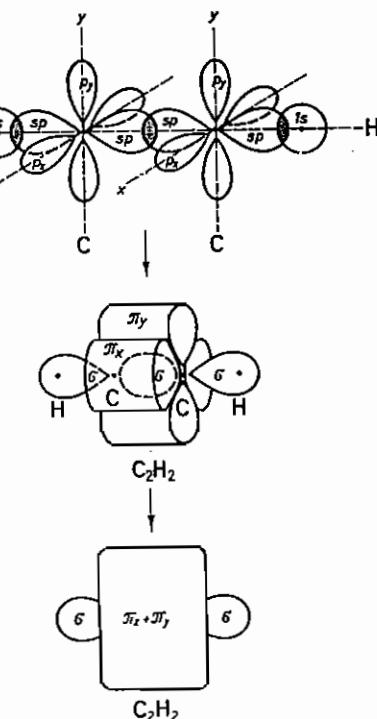
dote teorija molekulske orbitalne prepostavlja da se molekulske orbitalne pružaju preko cijele molekule i ne može se reći da elektroni pripadaju nekom atomu ili paru atoma. U tom slučaju možemo kazati da je zapravo posrijedi delokalizirana molekulska orbitala više centra. Često se, međutim, interpretiraju i takve molekulske orbitalne kao lokalizirane i govori se o molekulske orbitali dva centra. Naime, u svakom slučaju sastoje se vezne orbitalne od visoke koncentracije naboja u području neposredno između dvaju atoma. Kao što smo već naglasili, tumačenja kemijske veze teorijom valentne veze jednostavnija su i zbog toga se više upotrebljavaju u elementarnim razmatranjima. No za tumačenje stanovitih svojstava molekula prijeko je potrebno primijeniti teoriju molekulske orbitalne. Osobito se to odnosi na energijska stanja molekula. Prema teoriji molekulske orbitalne elektroni u pobudnom stanju molekule prelaze iz energijski nižih veznih orbitala (npr.  $\pi_{MO}$ ) u energijski više protuvezne molekulske orbitalne (npr.  $\pi_{MO}^*$ ).

## Trostruka vezu u molekuli etina (acetilena)

Sl. 6.36.  $\sigma$ -molekulske i  $\pi$ -molekulske orbitalne u etinu

sastoji se od jedne  $\sigma$ -veze i dviju  $\pi$ -veze. Znači da svaki ugljikov atom, koji ima četiri valentne orbitalne, tvori dvije  $\sigma$ -veze i dvije  $\pi$ -veze. Drugim riječima, svaki ugljikov atom koristi se dvjema  $sp$ -hibridnim atomskim orbitalama za stvaranje dviju  $\sigma$ -veze i preostalim dvjema p-orbitalima za stvaranje dviju  $\pi$ -veze. Kako znamo (str. 223), dvije p-orbitalne okomite su na dvije  $sp$ -hibridne orbitalne. Na sl. 6.36. prikazano je nastajanje molekule  $C_2H_2$ . Po jedan od dvaju  $sp$ -hibrida svakog ugljikova atoma daje preklapanjem s  $1s$ -orbitalom vodikovih atoma po jednu  $\sigma$ -vezu. Preostala dva  $sp$ -hibrida daju međusobnim preklapanjem  $\sigma$ -vezu između ugljikovih atoma. Time je omogućeno međusobno preklapanje dviju p-orbitala svakog ugljikova atoma, čime nastanu dodatne dvije  $\pi$ -veze

Sl. 6.36.  $\sigma$ -molekulske i  $\pi$ -molekulske orbitalne u etinu



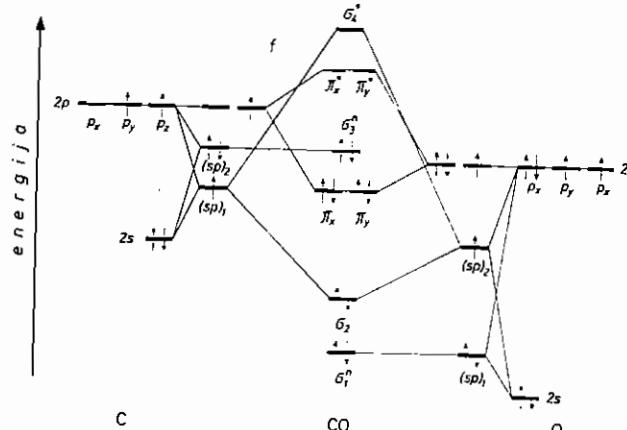
između ugljikovih atoma. Uzima se da su te dvije  $\pi$ -molekulske orbitale, jer ih tvore istovrsni atomi, stopljene u jednu cilindričnu molekulsku orbitalu koja se naziva *etinska ili acetilenska  $\pi$ -veza*. Usprkos tome, ta se veza računa kao dvije  $\pi$ -veze. Trostruka veza između ugljikovih atoma u etinu prilično je čvrsta. No, kako se ta veza sastoji od dvije energijski bogatije i slabije  $\pi$ -veze, molekula etina kemijski lako reagira, na primjer s vodikom ili halogenim elementima. Pri tom trostruka veza između ugljikovih atoma prelazi u dvostruku ili jednostruku vezu.

Dvostruka i trostruka veza postoje i nastaju sasvim analogno i u mnogim drugim heteronuklearnim molekulama. Već smo spomenuli (v. str. 216) molekule  $:C \equiv O; :N = O:$  i molekulski ion  $[:N \equiv O:]^+$ . Razmotrimo ponovno vezu između atoma ugljika i kisika u molekuli  $CO$  primjenom teorije molekulskih orbitala. Uzmimo, međutim, u obzir i hibridizaciju  $2s$  i  $2p$  atomske orbitala (v. str. 222) atoma ugljika odnosno kisika:

$$\begin{aligned}(sp)_1 &= 2s + 2p_z \\ (sp)_2 &= 2s - 2p_z\end{aligned}$$

tj. nastaju po dva  $sp$ -hibrida, od kojih je jedan niže a drugi više energije.

Prema tome, dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala molekule  $CO$  možemo izvesti analogno dijagramu na sl. 6.12 (c). No pri tome moramo uzeti u obzir da energijski nivoi atomske orbitala  $2s$  i  $2p$  atoma ugljika i kisika nisu isti. Zbog višeg nabroja atomske jezgre kisika njegovi su valentni elektroni ( $2s^2 2p^4$ ) znatno jače vezani uz jezgru nego valentni elektroni ugljika ( $2s^2 2p^2$ ). Zato su energijski nivoi  $2s$ - i  $2p$ -orbitala atoma kisika znatno niži od energijskih nivoa  $2s$ -orbitala i  $2p$ -orbitala atoma ugljika (v. sl. 6.37). Posljedica

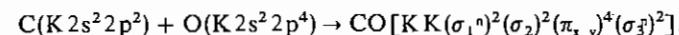


Sl. 6.37. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala molekule  $CO$

je da  $2s$ -orbitala atoma kisika, odnosno energijski niži  $(sp)_1$ -hibrid atoma kisika ne sudjeluje u preklapanju (linearnoj kombinaciji) i daje neveznu molekulsku orbitalu  $\sigma_1^*$ . Drugi hibrid atoma kisika,  $(sp)_2$ -hibrid i  $(sp)_1$ -hibrid atoma ugljika daju preklapanjem veznu molekulsku  $\sigma_2$ -orbitalu i protuveznu  $\sigma_4^*$ -orbitalu.

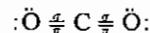
### 6.3. Kovalentna veza

Drugi hibrid atoma ugljika,  $(sp)_2$ -hibrid ne preklapa se jer nema orbitalne odgovarajuće simetrije. Zbog toga također daje neveznu molekulsku orbitalu  $\sigma_3^*$ . Konačno, preostale četiri  $p$ -orbitalne, tj.  $p_x$ - i  $p_y$ -orbitalne atoma ugljika i kisika, daju preklapanjem četiri molekulski  $\pi$ -orbitalne, od kojih su dvije vezne, tj.  $\pi_x$  i  $\pi_y$ , a dvije su protuvezne, tj.  $\pi_x^*$  i  $\pi_y^*$ . Dakle, ukupno deset valentnih elektrona spojenih atoma ugljika i kisika popunjaju tri vezne ( $\sigma_2$ ,  $\pi_x$  i  $\pi_y$ ) i dvije nevezne molekulске orbitalne ( $\sigma_1^*$  i  $\sigma_3^*$ ):

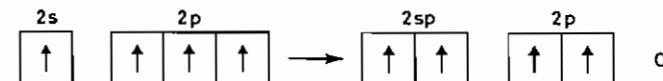


Prema tome, trostruku vezu atoma čine tri elektronska para u veznim orbitalama  $\sigma_2$ ,  $\pi_x$  i  $\pi_y$ . Zato je molekula  $CO$  vrlo stabilna (energija veze je  $1070 \text{ kJ mol}^{-1}$ , v. str. 297). Elektronski par u neveznoj  $\sigma_1^*$ -orbitali je slobodan elektronski par atoma kisika a u  $\sigma_3^*$ -orbitali atoma ugljika. Kako je  $\sigma_1^*$ -orbitala energijski znatno niža od  $\sigma_3^*$ -orbitala, očito je slobodan elektronski par atoma ugljika u molekuli  $CO$  znatno reaktivniji (tj. C atom u molekuli  $CO$  jest donor elektronskog para, v. str. 350), odnosno slobodan elektronski par atoma kisika je znatno inertniji. Iz dijagrama sl. 6.37. vidimo nadalje da su niže energijske protuvezne  $\pi^*$ -orbitalne znatno bliže ugljikovu nego kisikovu atomu. Zato ugljikov atom u molekuli  $CO$  može i primiti elektrone (on je i elektron-akceptor, v. str. 350). Na kraju možemo zaključiti iz dijagrama na sl. 6.37. da je — za razliku od molekule  $HF$  — elektronska gustoća približno ravnomerna, odnosno nešto veća na ugljikovu atomu (molekula  $CO$  je slabo dipolnog karaktera, v. str. 255).

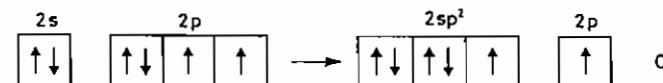
Uzmimo kao daljnji primjer molekulu *ugljik-dioksida*,  $CO_2$ . Njegova elektronska struktura formula



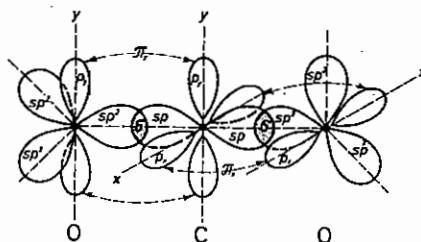
pokazuje da je posrijedi linearne molekula, u kojoj su kisikovi atomi jednakim udaljenim od ugljikovih atoma (ekvivalentne veze), što je sve utvrđeno i strukturnom analizom. Znači da je veza  $O-C-O$  linearna, što nas dovodi do zaključka da u modelu lokaliziranih molekulskih orbitala ugljikov atom iskorištava dvije  $sp$ -hibridne atomske orbitalne za stvaranje dviju  $\sigma$ -veza s kisikovim atomima. Preostale dvije  $p$ -orbitalne služe ugljikovu atomu za stvaranje dodatne dvije  $\pi$ -veze s kisikovim atomima. Dakle:



Kisikov atom ima dvije  $p$ -orbitalne s nesparenim elektronima i može upotrijebiti jednu za stvaranje  $\sigma$ -veze, a drugu za stvaranje  $\pi$ -veze s ugljikovim atomom. Pretpostavimo li da atomske orbitalne sa slobodnim elektronskim parovima sudjeluju u hibridizaciji, mogu dati kisikove  $2s$ ,  $2p_x$  i  $2p_y$  ili  $2p_z$  atomske orbitalne tri  $sp^2$ -hibridne atomske orbitalne:



Time kisikov atom ima na raspolaganju jednu  $sp^2$ -hibridnu orbitalu za stvaranje  $\sigma$ -veze i jednu p-orbitalu, koja je okomita na hibridnu orbitalu, za stvaranje dodatne  $\pi$ -veze. Na sl. 6.38. prikazano je preklapanje dvaju sp-hibrida ugljikova atoma sa po jednim  $sp^2$ -hibridom kisikova atoma, pri čemu nastaju dvije  $\sigma$ -veze. To omogućuje preostalim  $p_x$  i  $p_y$ -orbitalama ugljikova atoma da se preklope sa po jednom  $p_{z\alpha}$ , odnosno  $p_{z\beta}$ -orbitalom dva kisikova atoma. Time nastaju dvije dodatne  $\pi$ -veze ( $\pi_y$  i  $\pi_z$ ).



Sl. 6.38.  $\sigma$ -molekulske i  $\pi$ -molekulske orbitale u molekuli  $\text{CO}_2$

Prije nego što prikažemo model delokaliziranih molekulske orbitala linearne molekule  $\text{CO}_2$ , općenito možemo kazati da linearom kombinacijom nastaje toliko molekulske orbitala koliko se preklopilo simetrijski odgovarajućih atomske orbitala, što, naravno, ovisi o broju spojenih atoma. U slučaju linearne molekule nastaje linearom kombinacijom parnog broja (2, 4, 6 itd.) atomske orbitala isti broj molekulske orbitala, od kojih je polovica vezna (niže energije), a polovica protuvezna (više energije). Linearom pak kombinacijom neparnog broja (3, 5, 7 itd.) odgovarajućih atomske orbitala uvijek nastane jednak neparni broj molekulske orbitala, od kojih je jedna nevezna, tj. energijski između vezne i protuvezne. Na primjer, za triatomsku linearnu molekulu prikazane su na sl. 6.39. linearne kombinacije atomske orbitala (triju s-orbitala i devet p-orbitala) koje daju odgovarajuće molekulske orbitalne (šest  $\sigma$ -orbitala i šest  $\pi$ -orbitala):

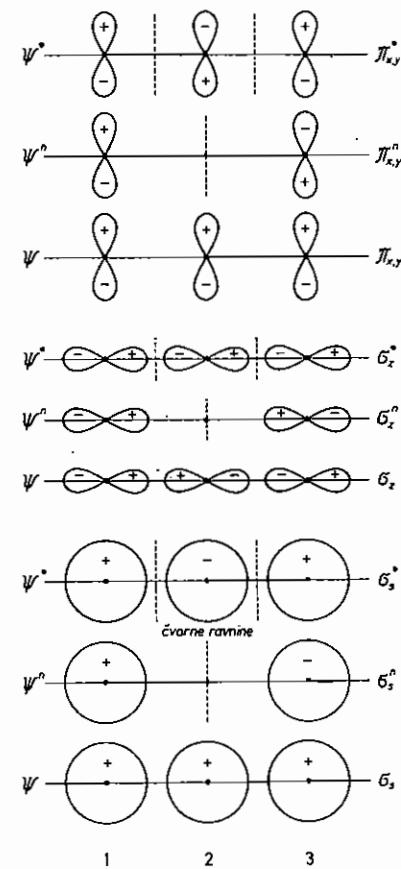
$$\begin{aligned}\psi &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 && \text{(vezna)} \\ \psi_n &= \psi_1 - \psi_3 && \text{(nevezna)} \\ \psi^* &= \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 && \text{(protuvezna).}\end{aligned}$$

Elektroni koji se nalaze u  $\pi$  i  $\pi^*$  molekulske orbitalama rasprostranjeni su preko sva tri atoma, dok su elektroni u  $\pi_n$  molekulske orbitali vezani za krajne atome. Vidimo da su čvorne ravnine molekulske orbitala simetrički raspoređene i da rastu za jedan, s porastom energije skupa orbitala. Znači da degenerirane orbitalne imaju isti broj čvornih ravni (v. sl. 6.47. i 6.48.). Ta općenita shema linearne kombinacije atomske orbitala mora se, naravno, modifikirati ako su, na primjer, atomske orbitalne  $s_1$  i  $s_3$  toliko niže energije od orbitalne  $s_2$  da ne dolazi do značajnijeg preklapanja i orbitala  $s_2$  je slobodna za preklapanje s p-orbitalima. Takav je slučaj kod molekula  $\text{CO}_2$ .

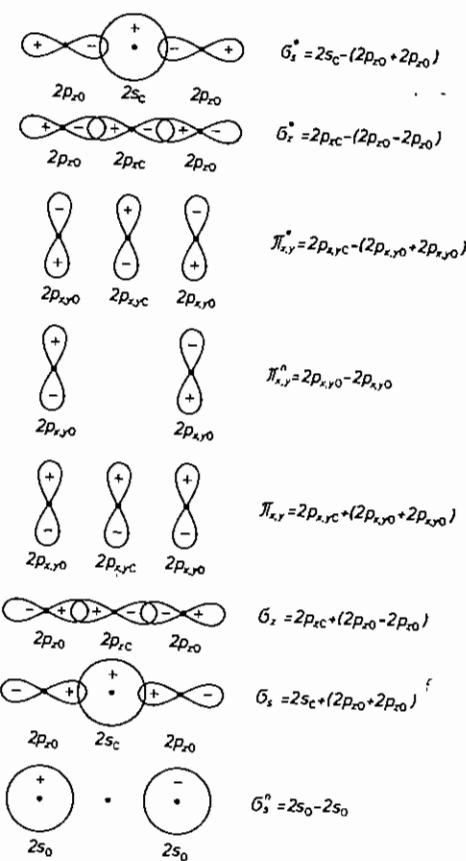
U molekuli  $\text{CO}_2$  četiri elektrona atoma ugljika ( $2s^2 2p^2$ ) i dvanaest elektrona dvaju atoma kisika ( $2s^2 2p^4$ ), dakle ukupno šesnaest elektrona, raspolažu s dvanaest molekulske orbitala kojih su nastale preklapanjem četiri atomske orbitala atoma

### 6.3. Kovalentna veza

Sl. 6.39. Sastavljanje atomske orbitala u molekulske orbitalne triatomske molekule

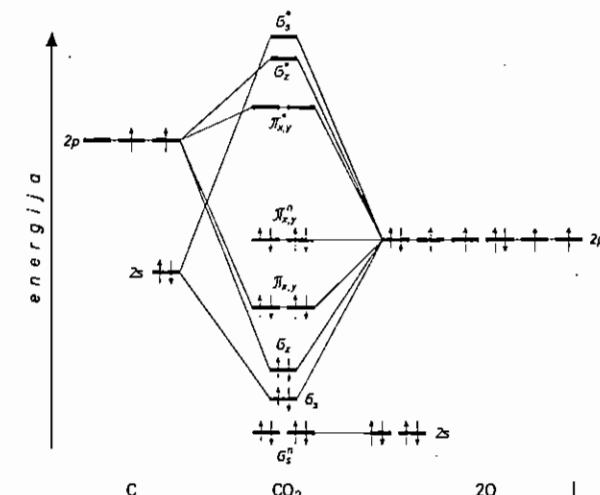


ugljika i osam atomske orbitala dvaju atoma kisika. Na sl. 6.40. prikazane su linearne kombinacije i odgovarajuća preklapanja tih atomske orbitala. Linearne kombinacije, dakako, moraju biti takve da vezne molekulske orbitalne nastaju zbrajanjem atomske orbitala atoma ugljika s odgovarajućom kombinacijom atomske orbitala dvaju atoma kisika. Time se povećava elektronska gustoća između atomske jezgara. Obratno, odbijanjem atomske orbitala atoma ugljika i odgovarajućih kombinacija atomske orbitala dvaju atoma kisika nastaju protuvezne orbitalne jer se smanjuje elektronska gustoća između jezgara atoma. Pripadajući dijagram energijskih nivoa nastalih  $\sigma$ -molekulske i  $\pi$ -molekulske orbitalne dan je na sl. 6.41. Kako su 2s-orbitalne dvaju atoma kisika suviše niske u energiji, njihovo neznatno preklapanje s 2s-orbitalom atoma ugljika daje dvije nevezne  $\sigma^*$ -molekulske orbitalne, čija je energija zapravo ista kao 2s-orbitala atoma kisika. Zato se 2s-orbitala atoma ugljika preklapa s dvije 2p<sub>z</sub>-orbitalne dvaju atoma kisika i nastaje vezna molekulska  $\sigma$ - i protuvezna  $\sigma^*$ -orbitala.



Isto tako tri  $2p_z$ -orbitale atoma ugljika i dvaju atoma kisika daju preklapanjem daljnju veznu molekulsku  $\sigma_z$ -orbitalu i protuveznu  $\sigma_z^*$ -orbitalu. Preostale dvije  $2p_x$ -orbitale i  $2p_y$ -orbitale atoma ugljika te četiri  $2p_x$ -orbitale i  $2p_y$ -orbitale dvaju atoma kisika, tj. dva para od po tri atomske orbitale (tj. po tri  $p_x$  i po tri  $p_y$ ), daju (v. sl. 6.41.) dva para od po tri molekulske  $\pi$ -orbitale, tj. vezne  $\pi_x$  i  $\pi_y$ , nevezne  $\pi_x^n$  i  $\pi_y^n$  i protuvezne  $\pi_x^*$  i  $\pi_y^*$ . Molekulske orbitale  $\sigma_s$  i  $\sigma_z$  čine dvije  $\sigma$ -veze, a molekulske orbitale  $\pi_x$  i  $\pi_y$  čine daljnje dvije  $\pi$ -veze između atoma ugljika i dva atoma kisika. To su četiri delokalizirane molekulske orbitale. Nevezne molekulske orbitale, tj. dvije  $\sigma_s^n$  te  $\pi_x^n$  i  $\pi_y^n$  nalaze se na perifernim atomima kisika i sadrže njihova četiri slobodna elektronska para. Kao što je već rečeno (v. str. 242), protuvezne molekulske orbitale  $\sigma_z^*$ ,  $\sigma_x^*$ ,  $\pi_x^*$  i  $\pi_y^*$  takođe su delokalizirane. Prema tome, šesnaest elektrona molekule  $\text{CO}_2$  raspoređeno je u ove molekulske orbitale:

$$(\sigma_s^n)^2 (\sigma_z^*)^2 (\sigma_s)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^n)^2 (\pi_y^n)^2.$$



Sl. 6.41. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala u molekuli  $\text{CO}_2$

Na isti način nastaje veza stvaranjem delokaliziranih molekulskih orbitala triju središta, odnosno sp i  $\text{sp}^2$ -hibridizacijom, na primjer kod molekule *ugljik-disulfida*,  $:\ddot{\text{S}} = \text{C} = \ddot{\text{S}}:$ , *dušik-dioksida*,  $:\ddot{\text{O}} = \dot{\text{N}} - \ddot{\text{O}}^-$ , kao i molekulskih iona: *nitrit-iona*,  $[\ddot{\text{O}} = \dot{\text{N}} - \ddot{\text{O}}^-]^-$ , *cijanat-iona*,  $[\ddot{\text{N}} = \text{C} = \ddot{\text{O}}^-]^-$ , *azid-iona*,  $[\ddot{\text{N}} = \text{N} = \ddot{\text{N}}^-]$  itd. Veza između ugljikova atoma i atoma sumpora u molekuli  $\text{CS}_2$  nije tako čvrsta i na energiji je bogatija nego kod molekule  $\text{CO}_2$ , jer kod  $\text{CS}_2$  mora doći do preklapanja atomskih orbitala različitoga glavnog kvantnog broja i veća je razlika u energiji. Već smo naglasili da u takvom slučaju dolazi do manjeg stupnja preklapanja orbitala. Kako molekula  $\text{NO}_2$  ima jedan elektron više od molekule  $\text{CO}_2$ , to taj elektron ulazi u protuveznu  $\pi^*$ -orbitalu (v. sl. 6.41.). Isto vrijedi i za daljnji elektron u ionu  $\text{NO}_2^-$ .

U molekuli *cijanovodika*,  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ ; postoji trostruka veza između atoma ugljika i dušika. Kako je HCN linearna molekula, to se prema teoriji valentne veze središnji ugljikov atom koristi svojim dvama  $\text{sp}$ -hibridima. Jedan  $\text{sp}$ -hibrid daje preklapanjem sa  $1s$ -orbitalom vodikova atoma  $\sigma$ -vezu, a drugi  $\text{sp}$ -hibrid preklapa sa  $s$ -orbitalom dušikova atoma i daje drugu  $\sigma$ -vezu. Preostale dvije orbitale —  $p_x$  i  $p_y$  — ugljikova i dušikova atoma stvaraju preklapanjem dvije  $\pi$ -veze ( $\pi_x$  i  $\pi_y$ ), koje su međusobno okomite, kao na sl. 6.36).

Najčešće se može izračunati broj hibridnih orbitala atoma u molekuli pomoću formule

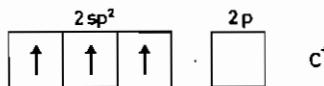
$$\text{broj hibridnih orbitala} = \text{broj } \sigma\text{-veza} + \text{broj slobodnih elektronskih parova}.$$

Naravno da se broj slobodnih elektronskih parova odnosi samo na atom čiji se broj hibridnih orbitala traži. Odmah vidimo da se to pravilo može primjeniti uz pretpostavku da i orbitale sa slobodnim elektronskim parovima sudjeluju u hibridizaciji. Prema tome, ako račun daje 2, odnosno 3, odnosno 4

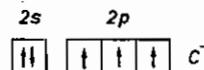
hibridne orbitale, one su  $sp$ , odnosno  $sp^2$ , odnosno  $sp^3$ -hibridi. Ako atom sadrži jedan nespareni elektron, on se ne uzima u račun, jer se nespareni elektron nalazi u p-orbitali, a ne u hibridnoj orbitali. Lako se možemo uvjeriti da prikazana formula vrijedi za navedene molekule. Uzmimo kao daljnji primjer *karbonijev ion*,  $H_3C^+$ . Prema formuli imamo:

$$\text{broj hibridnih orbitala} = 3 + 0 = 3,$$

tj. ugljikov atom koristi za vezu s trima vodikovim atomima  $sp^2$ -hibridne orbitale (trokutasta struktura u ravnini):

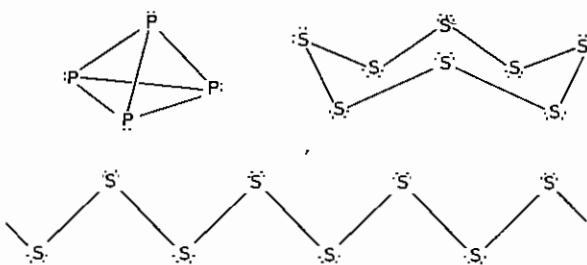


Ovdje možemo spomenuti i česticu koja sadrži ugljikov atom s negativnim nabojem i naziva se *karbanion*,  $H_3C^-$ . Negativni naboje na ugljikovom atomu nastaje odlaskom neke skupine (vezane  $\sigma$ -vezom na ugljikov atom), a oba elektrona iz puknute veze zadržava ugljikov atom:



(struktura trostrane piramide). Takva čestica koja sadrži karbanion je, na primjer, metil-litij,  $Li^+CH_3^-$ .

Vidjeli smo da višestruka veza postoji u diatomskim molekulama dušika i kisika zahvaljujući međusobnom preklapanju p-orbitala. Kod većih atoma elemenata V i VI glavne skupine periodnog sistema ne može doći do takvog preklapanja p-orbitala zbog međusobne veće udaljenosti. Zato se atomi P, As i Sb,



Sl. 6.42. Strukture molekula  $P_4$ ,  $S_8$  i  $S_6$

kao i atomi S, Se i Te, povezuju u molekule samo jednostrukom vezom. Posljedica je da nastaju »zatvorene« strukture. Tako fosforni atomi u bijelom fosforu čine *tetraedarsku strukturu* (sl. 6.42) pa je molekula tetraatomska ( $P_4$ ). Sumpor u čvrstom stanju gradi *prstenastu strukturu* povezivanjem osam sumpornih atoma u molekulu ( $S_8$ ). Molekula  $S_8$  čini zapravo jedan *naborani prsten*, kako je prikazano na sl. 6.42. Nabori se stvaraju zbog međusobnog odbijanja dvaju

### 6.3. Kovalentna veza

slobodnih elektronskih parova na svakom sumpornom atomu. U rastaljenom stanju pri temperaturi 160 do 200 °C kada se prstenasta struktura i nastaje beskočna *lančana struktura* ( $S_n$ ) cikcak-konfiguracije zbog navedenog odbijanja orbitala sa slobodnim elektronskim parovima (sl. 6.42). Takvi dugački lanci čine zbog svoje manje pokretljivosti rastaljeni sumpor u tom području temperature jako viskoznim. Analognu lančastu strukturu ima i tzv. plastični sumpor, koji upravo takvoj strukturi zahvaljuje to svoje svojstvo. Lančana struktura kod sumpora nije stabilna, za razliku od lančane strukture selena ( $Se_n$ ) i telura ( $Te_n$ ). Molekule sumpora lančane strukture su slobodni radikalni (str. 217), jer krajnji sumporni atomi posjeduju nesparene elektrone. Ti slobodni radikalni čine sumpor u rastaljenom stanju vrlo reaktivnim i tamnocrveno obojenim (str. 358). U određenim uvjetima stvaraju seleni i teluri također prstenaste oktoatomske molekule ( $Se_8$  i  $Te_8$ ), koje, međutim, za razliku od sumpora, nisu stabilni. Prema tome, tendencija stvaranja lančaste strukture raste s porastom atomskog broja. Pri vrlo visokim temperaturama u plinskom stanju postoje diatomske molekule  $P_2$  i  $S_2$ , slične molekulama  $N_2$  i  $O_2$ .

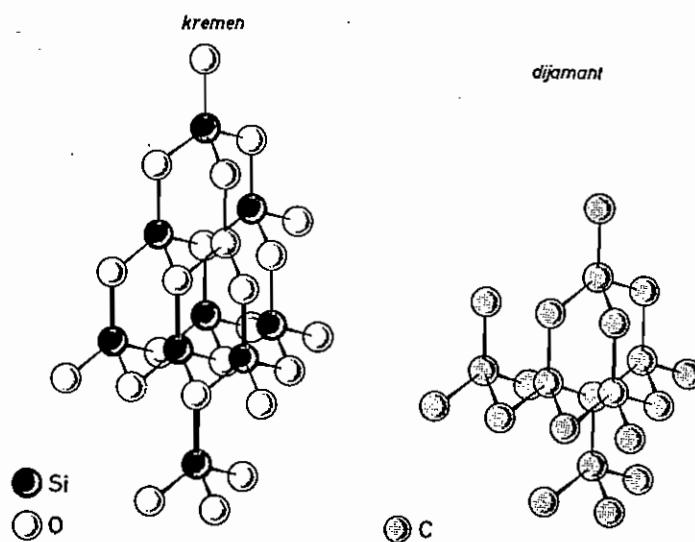
Na temelju svega što je do sada kazano o kovalentnoj vezi između atoma u molekulama možemo dati općenite karakteristike tvari s kovalentnom vezom:

1. Tvari s kovalentnom vezom sastoje se od molekula koje imaju određenu strukturu i geometrijski oblik zbog usmjerenosti i krutosti kovalentne veze. Zbog toga atomi u molekulama ne mogu ni izaći iz molekula ni promijeniti svoj položaj u molekuli, a da se tom ne razori molekula.

2. Atomi u molekulama povezani su čvrstim kovalentnim vezama, no privlačne sile između molekula kovalentne tvari vrlo su slabe. Zbog slabih međumolekulske sila molekule se mogu lako međusobno odijeliti (dovodenjem energije). Zato su takve tvari često plinovi ili tekućine, ili pak čvrste tvari (molekulske kristalne rešetke) koje lako sublimiraju ili imaju relativno nisko talište i vrelište. Većina tvari s kovalentnom vezom tali se pri temperaturi i manjoj od 300 °C a vrije ispod 500 °C.

Postoje, međutim, tvari s kovalentnom vezom vrlo visokog tališta i vrelišta. Takve su dijamant (C), koji se tali pri 3 500 °C a vri na 4 200 °C, i kremen ( $SiO_2$ ), koji se tali pri 1 700 °C a vri na 2 200 °C. Očito je da se te tvari ne sastoje od molekula. Atomi tih tvari međusobno su povezani čvrstim kovalentnim vezama i čine *atomsku kristalu rešetku*. Na sl. 6.43 prikazana je struktorna rešetka silicij-dioksida (kremena),  $SiO_2$ . Vidimo, da je svaki silicijev atom tetraedarski okružen s četiri kisikova atoma, a svaki kisikov atom vezan je za dva silicijeva atoma. Prema tome, nijedan silicijev atom ne pripada određenim dvama kisikovim atomima, kako bi se očekivalo iz empirijske formule  $SiO_2$ . Znači, da cijeli kristal silicij-dioksida čini jednu gigantsku molekulu ili *makromolekulu*. Isto vrijedi i za kristal dijamanta (sl. 6.43). Zato u ovakvim slučajevima govorimo o *makromolekulskim tvarima*. Općenito možemo reći da su makromolekulске tvari trodimenzionalni skupovi kovalentno vezanih atoma. Zbog vrlo čvrstih kovalentnih veza imaju vrlo visoko talište i vrelište, kao i veliku *tvrdotu*.

3. Tvari s kovalentnom vezom obično se slabo otapaju u vodi. Neke ( $NH_3$ ,  $HCl$  itd.) lako se otapaju, ali zbog kemijske reakcije s vodom. Tvari s kovalentnom vezom za razliku od ionskih tvari, slabo ili nikako ne provode električnu struju u tekućem i čvrstom stanju.

Sl. 6.43. Strukturne rešetke kremena ( $\text{SiO}_2$ ) i dijamanta (C)

#### 6.4. REZONANCIJA I DELOKALIZIRANE ORBITALE

Vidjeli smo (str. 238) da teorija valentne veze uzima da je elektronski par  $\sigma$ -veze ili  $\pi$ -veze lokaliziran između dva određena atoma. S druge strane, prema teoriji molekulskih orbitala pružaju se molekulske orbitale preko cijele molekule i mogu se smatrati delokaliziranim, jer povezuju više atomskih jezgara. Iako je moguće strukture mnogih molekula opisati čak i lokaliziranim molekulskim orbitalama, ipak postoje mnoge molekule i ioni čiju strukturu možemo rastumačiti jedino uz pretpostavku da su neki elektroni delokalizirani. Prema teoriji molekulskih orbitala oni se nalaze u delokaliziranim orbitalama i vežu više atomskih jezgara. Teorija valentne veze tumači takve strukture tzv. rezonancijom (medusobnim utjecajem) ili mezomerijom. Zbog toga ćemo dati ova tumačenja delokaliziranih elektrona u molekulama i ionima.

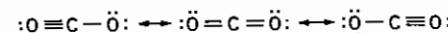
**6.4.1. Rezonanca ili mezomerija.** Elektronsku strukturu formulu, npr. ugljik-dioksida ( $\text{CO}_2$ ), možemo pisati prema pravilima okteta na ova tri načina:



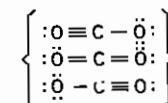
Formalno sve tri strukturne formule zadovoljavaju. Međutim, vidimo da su prema prvoj i trećoj formuli kisikovi atomi povezani s ugljikovim atomom jednostrukom i trostrukom vezom, dok su prema drugoj formuli oba povezana dvostrukom vezom. Jednostruka veza je najslabija pa je i najdulja, dvostruka je od nje kraća, a trostruka je najkraća. Strukturalna analiza ugljik-dioksida pokazala je da su oba kisikova atoma jednako udaljena od ugljikova atoma, pa bi odgovarala

#### 6.4. Rezonanca i delokalizirane orbitale

samo druga strukturalna formula. No strukturalnom analizom izmjerena udaljenost (115 pm) manja je nego što odgovara dvostrukoj vezi (122 pm), a veća od one koja odgovara trostrukoj vezi (110 pm). Prema tome, veza između kisikova i ugljikova atoma u molekuli  $\text{CO}_2$  po svom je karakteru između dvostrukih i trostrukih veza. Dakle, nijedna od navedenih formula ne prikazuje stvarnu strukturu molekule  $\text{CO}_2$ . Stvarna elektronska struktura molekula jest hibridna struktura, tj. ona je rezonantni ili mezomerijski hibrid elektronskih struktura koje se mogu prikazati prema pravilima valencije. Zbog toga se hibridna struktura označuje pojedinačnim strukturama (tzv. kanonske strukture) na jedan od ova dva načina:



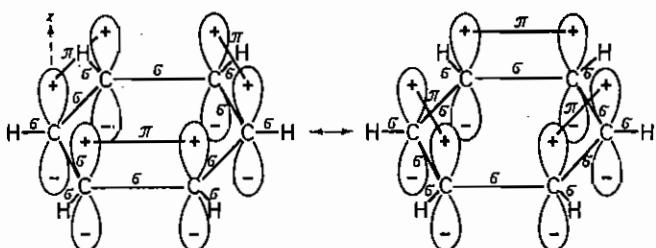
ili:



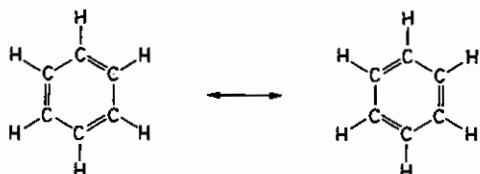
Treba osobito naglasiti da različite strukture rezonantnog hibrida nisu različite vrste molekula, već jedna jedina molekula hibridne strukture. Treba još dodati da se računom može pokazati da je energija rezonantne strukture niža od energije bilo koje pojedinačne strukture rezonantnog hibrida (str. 300). Zato strukture rezonantnog hibrida moraju biti takve da je razmještaj atoma u njima svima jednak i da imaju (ako posjeduju) isti broj nesparenih elektrona. Rezonantni hibridi razlikuju se samo u raspodjeli valentnih elektrona.

Vidimo da rezonanca uvjetuje delokaliziranje elektrona  $\pi$ -veze, tj. p-elektrona, odnosno  $\pi$ -elektrona. Tako se *delokalizira elektronski naboј*, koji je time rasprostranjen preko većeg broja atoma, tj. većeg volumena, što smanjuje međusobno odbijanje elektrona. Zato rezonanca, donosno delokalizacija  $\pi$ -elektrona dovodi do veće stabilnosti molekule. To je tzv. *rezonanski ili elektromerni efekt*. Drugim riječima, što je veća mogućnost rezonancije (veći broj rezonantnih struktura), odnosno što je veća delokalizacija  $\pi$ -elektrona (veći broj jezgara koje povezuju), to je molekula stabilnija. Energija oslobođena rezonancijom, odnosno delokalizacijom elektrona, tj. razlika u energiji između delokalizirane i delokalizirane strukture naziva se *energijom rezonancije ili delokalizacije*. Što je ona veća, molekula je stabilnija.

Kao osobito važan primjer delokaliziranja  $\pi$ -elektrona rezonancijom možemo spomenuti molekulu benzena,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Već je naglašeno da strukturalna elektronska formula molekule mora odgovarati njezinim svojstvima. Molekula benzena je plosnata (planarna) i čest ugljikovih atoma smješteno je na kutovima pravilnog šesterokuta. Svaki ugljikov atom povezan je s drugim ugljikovim atomom i s jednim vodikovim atomom. Drugim riječima, svaki ugljikov atom ima angažirana tri valentna elektrona u tri  $\sigma$ -veze sa svojim susjednim atomima (v. sl. 6.44). Tri  $\sigma$ -veze svakog ugljikova atoma zatvaraju medusobno kut od  $120^\circ$  u jednoj ravnini. Takav prostorni raspored  $\sigma$ -veza zahtijeva, kako znamo (v. str. 223),  $\text{sp}^2$ -hibridne orbitalne ugljikove atome. Preostali četvrti elektron ugljikova atoma u nehibridiziranoj  $2p$ -orbitali stvara dodatnu  $\pi$ -vezu medusobnim preklapanjem  $2p$ -orbitala šest ugljikovih atoma. Prema teoriji valentne veze takvo preklapanje šest  $2p$ -orbitala može dati tri  $\pi$ -veze (sl. 6.44), a kako molekula  $\text{C}_6\text{H}_6$  ima

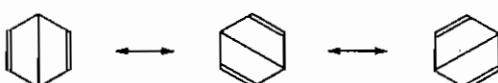
Sl. 6.44. Preklapanje šest  $p_z$ -orbitala u molekuli benzena

savršenu šesterokutnu simetriju, tj. istu udaljenost između svih ugljikovih atoma (139,7 pm), to je struktura molekule benzena rezonantni hibrid ovih pojedinačnih struktura:



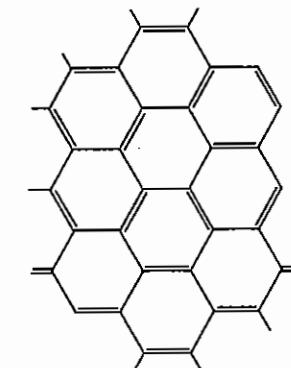
Delokaliziranje  $\pi$ -veza rezonancijom čini da je molekula benzena vrlo stabilna. Znači da molekula benzena lako kemijski reagira samo ako pri tom ne dolazi do razaranja njezine vrlo stabilne ciklične strukture s delokaliziranim  $\pi$ -vezama. Zbog toga se lako izvode reakcije zamjene vodikova atoma s drugim atomima i skupinama. Međutim, znatno teže se izvode reakcije adicije, kod kojih pridošli atom (npr. vodikov atom) svojim vezanjem za ugljikov atom (uz vodikov atom) razara delokalizirane  $\pi$ -veze.

Navedene pojedinačne strukture benzena s delokaliziranim dvostrukim vezama predložio je već potkraj prošlog stoljeća njemački kemičar F. A. KEKULÉ. Osim ovih Kekuléovih struktura moguće su još tri tzv. Dewarove strukture kao rezonantne strukture benzena:

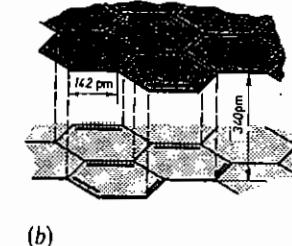


Međutim, te tri strukture znatno manje pridonose stvarnoj strukturi molekule, jer sadrže znatno dulju kovalentnu vezu.

Analognu cikličku strukturu sa šest medusobno povezanih ugljikovih atoma imamo i u makromolekulskoj strukturi grafita. Grafit je stabilniji oblik ugljika nego dijamant (v. str. 302). Veća stabilnost grafita sigurno je posljedica njegove makromolekulske strukture s delokaliziranim  $\pi$ -vezama, koje se protežu kroz cijelu makromolekulu (v. sl. 6.45). Strukturalna rešetka grafita sastoji se od makromolekulskega slojeva (sl. 6.45a), koje možemo smatrati da su stopljeni benzenovi prsteni. Pojedini slojevi (sl. 6.45.b) ovakve slojevite strukture nalaze se na većoj



Sl. 6.47. Struktura grafita: (a) dio makromolekulskog sloja,

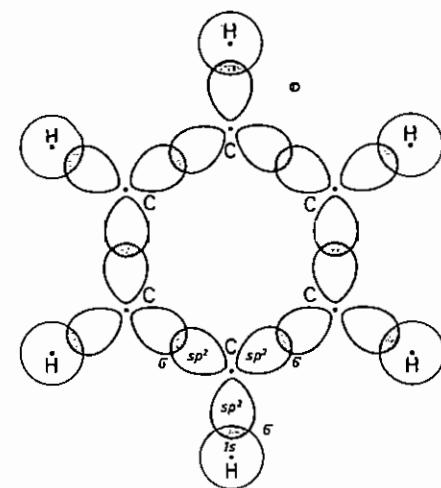


(b)

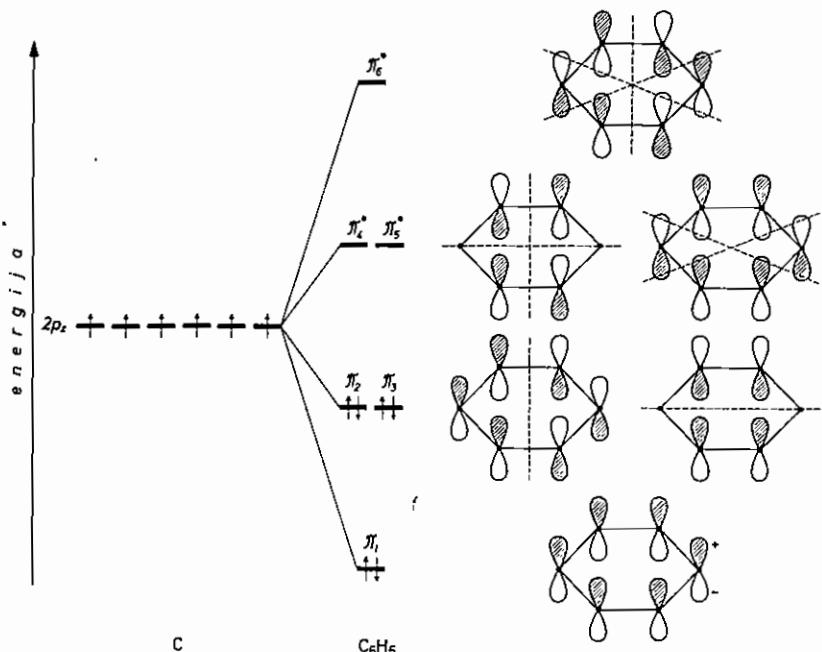
udaljenosti (340 pm) nego što je razmak ugljikovih atoma unutar sloja (142 pm). Znači da je veza između ugljikovih atoma dva sloja znatno slabija zbog vrlo slabe mogućnosti preklapanja molekulskih  $\pi$ -orbitala dva sloja. Zato slojevi grafita lako klize jedan po drugom (grafit služi kao mazivo).

**6.4.2. Delokalizirane orbitale.** Teorija molekulskih orbitala lako tumači postojanje delokaliziranih elektrona u molekulama, jer prema toj teoriji, kako smo vidjeli, elektroni pripadaju cijeloj molckuli.

Uzmimo ponovno kao primjer molekulu benzena,  $C_6H_6$ . Kao što je već spomenuto, međusobnim preklapanjem  $sp^2$ -hibridnih orbitala šest ugljikovih atoma i njihovim preklapanjem sa s-orbitalama šest vodikovih atoma nastaje kostur od dvanaest lokaliziranih  $\sigma$ -veza, koje ležu u ravnini molekule (sl. 6.46).

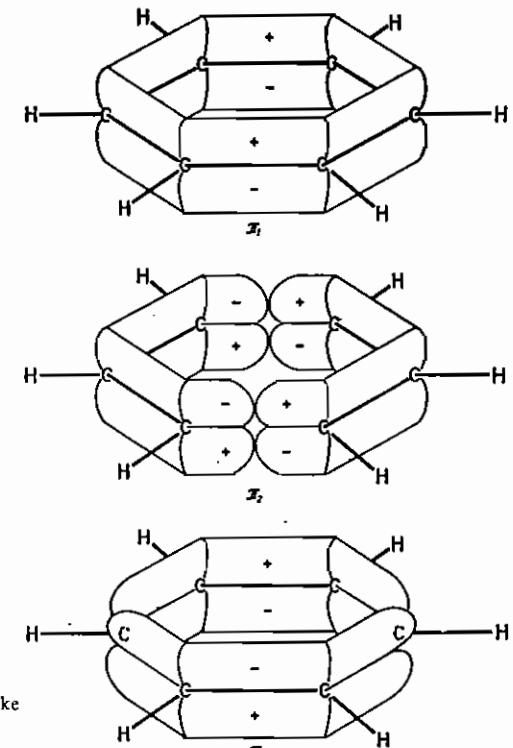
Sl. 6.48. Kostur lokaliziranih  $\sigma$ -veza u molekuli benzena

Preostalih šest 2 p-orbitala ugljikovih atoma, koje su okomite na ravnicu molekule, daje međusobnim preklapanjem šest molekulske  $\pi$ -orbitala. Tri su vezne a tri protuvezne molekulske orbitale. Dijagram energijskih nivoa ovih šest  $\pi$ -orbitala prikazan je na sl. 6.47. Šest elektrona, odnosno tri para elektrona nalaze se u tri vezne molekulske orbitale  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  i  $\pi_3$ , dok tri protuvezne orbitale  $\pi_4^*$ ,  $\pi_5^*$  i  $\pi_6^*$  ostaju prazne. Na taj način je šest elektrona u molekulskim



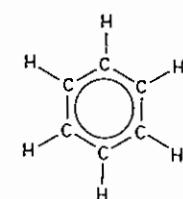
Sl. 6.47. Dijagram energijskih nivoa delokaliziranih molekulske  $\pi$ -orbitala u benzenu sa shemom sastavljanja odgovarajućih atomskih p-orbitala u molekulske  $\pi$ -orbitale

$\pi$ -orbitalama delokalizirano, a zbog međusobnog odbijanja ravnomerno su raspoređeni preko cijelog sustava od šest ugljikovih atoma. Na sl. 6.48. prikazane su tri vezne molekulske  $\pi$ -orbitale. Vidimo (sl. 6.47.) da je najstabilnija  $\pi_1$ -orbitala nastala preklapanjem  $p_z$ -orbitala čiji su pozitivni dijelovi iznad kostura  $\sigma$ -veza, a negativni dijelovi ispod njega (v. sl. 6.44). Dvije degenerirane vezne molekulske orbitale  $\pi_2$  i  $\pi_3$  nastale su preklapanjem  $p_z$ -orbitala, od kojih tri imaju pozitivan dio iznad i negativan dio ispod, a daljnje tri negativan dio iznad i pozitivan dio ispod ravnine  $\sigma$ -veza. Na taj način vezne orbitale  $\pi_2$  i  $\pi_3$  imaju svaka po jednu čvornu ravninu (v. sl. 6.47.), koja je okomita na ravnicu molekule. Kod prstenastih (planarnih) molekula uvijek prolazi čvorna ravnina kroz središte poligonalnog smještaja atomskih jezgara. Dalnjom analognom kombinacijom p-orbitala nastaju i tri protuvezne orbitale,  $\pi_4^*$ ,  $\pi_5^*$  i  $\pi_6^*$ , od kojih prve dvije (degenerirane) imaju po dvije čvorne ravnine a treća tri čvorne ravnine. Dakle, molekula benzena sastoji se od kostura lokaliziranih  $\sigma$ -veza u jednoj ravni, a



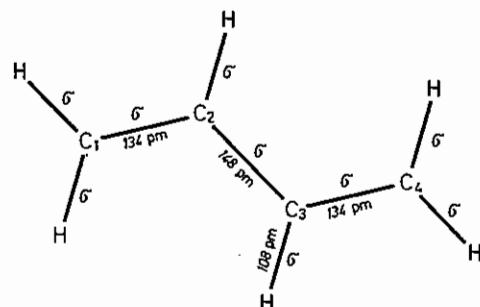
Sl. 6.48. Delokalizirane vezne molekulske  $\pi$ -orbitale u molekuli benzena

iznad i ispod tog kostura  $\sigma$ -veza nalaze se delokalizirane  $\pi$ -veze. Njihovi elektronski oblaci imaju oblik koluta s nešto većom gustoćom uz ugljikove atome. Prema tome, veza između ugljikovih atoma u benzenu jednolična je i sastoji se od pune  $\sigma$ -veze i polovice  $\pi$ -veze. Zbog toga je duljina veze između ugljikovih atoma ista (139,7 pm), i to manja je od jednostrukih veza (154 pm), a veća je od dvostrukih veza (135 pm). Delokalizirana  $\pi$ -veza u molekuli benzena obično se označuje u formuli benzena kružnicom unutar benzenova prstena:

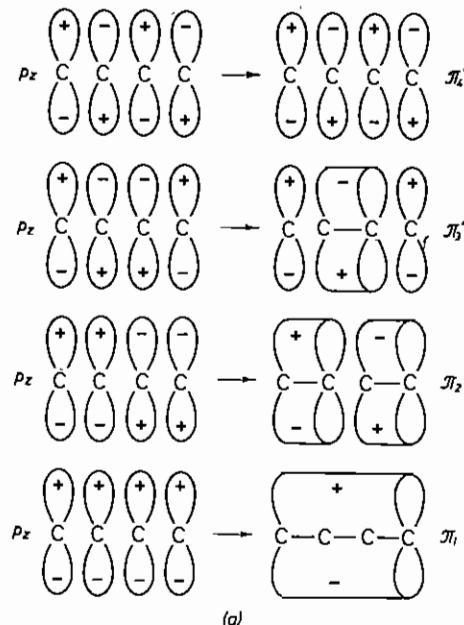


Daljnji važan primjer delokaliziranih molekulske  $\pi$ -orbitala imamo u molekuli 1,3-butadienu,  $H_2C=CH-CH=CH_2$ . U ovoj molekuli, kao i u molekuli benzena, naizmjeničan je raspored jednostrukih i dvostrukih veza, tzv. sustav

*konjugirane dvostrukе veze.* Ugljikovi i vodikovi atomi u molekuli butadiena leže u istoj ravnini, a lokalizirane  $\sigma$ -veze koje ih povezuju zatvaraju kut od približno  $120^\circ$ , kako je prikazano na sl. 6.49. Očito je da su u lokaliziranim



Sl. 6.49.  $\sigma$ -vezе i duljina veze u molekuli 1,3-butadiena



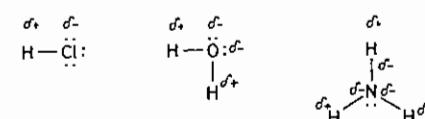
Sl. 6.50. Delokalizirane molekulske  $\pi$ -orbitale (a) i elektronski oblak delokalizirane  $\pi$ -orbitale (b) u molekuli 1,3-butadiena

## 6.5. Djelomični ionski karakter kovalentne veze

$\sigma$ -vezama angažirane  $sp^2$ -hibridne orbitale, i to po tri od svakog ugljikova atoma. Prema tome, svakom ugljikovom atomu preostaje jedna nehibridizirana  $p_z$ -orbitala, koja je okomita na ravninu kostura  $\sigma$ -veza. Međusobnim preklapanjem tih četiriju  $p_z$ -orbitala nastaju četiri delokalizirane molekulske  $\pi$ -orbitale. Dvije su vezne ( $\pi_1$  i  $\pi_2$ ) a dvije su protuvezne ( $\pi_3^*$  i  $\pi_4^*$ ), kako je prikazano na sl. 6.50.a. Vidimo da vezna orbitala  $\pi_1$  povezuje sva četiri ugljikova atoma. Međutim, vezna orbitala  $\pi_2$  povezuje samo po dva ugljikova atoma s oba kraja lančane molekule, dok se dva ugljikova atoma u unutrašnjosti lanca međusobno odbijaju (čvorna ravnina okomita na ravninu  $\sigma$ -veza). Zbog toga je veza između vanjskih parova ugljikovih atoma čvršća (kraea, 134 pm) nego između centralnog para (dulja veza, 148 pm). Da zaista postoji u molekuli 1,3-butadiena delokalizirana  $\pi$ -veza, dokaz je da je molekula planarna, jer delokalizirana  $\pi$ -veza onemogućuje okretanje oko  $\sigma$ -veze centralnog para ugljikovih atoma. Na sl. 6.50.b prikazana je molekula 1,3-butadiena s elektronskim oblakom delokalizirane  $\pi_1$  molekulske orbitale.

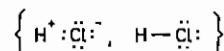
## 6.5. DJELOMIČNI IONSKI KARAKTER KOVALENTNE VEZE

**6.5.1. Dipolne molekule.** Vidjeli smo da kovalentna veza između dva (ili više) atoma nastaje tako, da dva elektrona, po jedan od svakog atoma, sa suprotnim spinovima stvore oko dviju jézgara zajedničku molekulsku orbitalu, tj. zajednički elektronski par. Kada su oba atoma iste vrste, imaju jednak afinitet za elektrone, te je raspored elektrona, tj. elektronski oblak u kovalentnoj vezi *simetričan* (s obzirom na ravninu simetrije okomito na vezu). Takav je slučaj kod molékula vodika i klora. Vežu li se, međutim, kovalentnom vezom dva (ili više) raznovrsna atoma, koji mogu imati različiti afinitet za elektrone, onda atom s većim afinitetom jače privuće elektronski oblak kovalentne veze. Time dolazi do *asimetrične raspodjele negativnog naboja* u molekuli, tj. jedan dio molekule postaje relativno negativno nabijen (kome je bliže elektronski par, odnosno kod koga je gušći elektronski oblak), a drugi postane relativno pozitivno nabijen. Nastao je negativan i pozitivan električni pol. Kažemo da molekula ima *dipolni karakter*, odnosno da kovalentna veza ima *djelomični ionski karakter*. Takav dipolni karakter imaju, npr., molekule klorovodika (HCl), vode (H<sub>2</sub>O) i amonijaka (NH<sub>3</sub>), jer atomi klora, kisika i dušika imaju veći afinitet za elektrone nego atomi vodika. Zbog toga se u navedenim molekulama nalazi stanovit *negativni nابoj* (što označujemo sa  $\delta^-$ ) na atomima klora, kisika, odnosno dušika, a stanoviti sumarno isto toliki *pozitivni nابoj* ( $\delta^+$ ) na atomima vodika:



Dipol se označava i sa  $\longleftrightarrow$ , gdje je strelica okrenuta od negativnog prema pozitivnom polu, kao  $\text{H} \overset{\delta^+}{\longleftrightarrow} \text{Cl}$  i  $\text{H} \overset{\delta^-}{\longleftrightarrow} \text{O}$ . To je smjer dipolnog momenta (v. dalje).

Prema teoriji rezonantne strukture mogu se dipolne molekule prikazivati i rezonantnom *hibridnom strukturom* čisto ionske i čisto kovalentne strukture, kao za klorovodik:



Prema tome, ako molekula sadrži spojene atome različitog afiniteta za elektrone, onda je veća gustoća elektrona oko atoma većeg afiniteta za elektrone. Drugim riječima, dolazi do *iskriviljenosti elektronskog oblaka* molekule; elektronski je oblak više u sferi atoma većeg afiniteta za elektrone. Na sl. 6.51. prikazan je takav slučaj za molekule HF, H<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub>, kod kojih atom vodika ima manji afinitet za elektrone od atoma za kojeg je vezan.

*Stupanj dipolnog karaktera*, odnosno stupanj djelomičnog ionskog karaktera kovalentne veze možemo eksperimentalno odrediti mjerjenjem jakosti dipola. Mjerjenje se osniva na orijentaciji dipolnih molekula u električnom polju. Negativan pol molekule usmjeri se prema pozitivnom električnom polu, a pozitivan pol molekule, obratno, prema negativnom električnom polu. Jakost dipola izražavamo tzv. *električnim dipolnim momentom*, koji je jednak umnošku naboja i razmaka između težišta naboja (*l*):

$$\mu = e \cdot l. \quad (6-17)$$

Tako je npr. nađeno da su električni dipolni momenti hidrida halogenih elemenata ovi:

HF	HCl	HBr	HI
$\mu/10^{-30} \text{ C m:}$	6,41	3,62	2,60

Dakle, dipolni karakter molekula opada od HF do HI. Drugim riječima, najveći djelomični ionski karakter veze ima molekula HF, a najmanji HI. Kad bi npr. veza između atoma vodika i klora bila čisto ionskog karaktera, onda bi molekula HCl imala dipolni moment:

$$\mu = e \cdot l = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,05 \cdot 10^{-29} \text{ C m} =$$

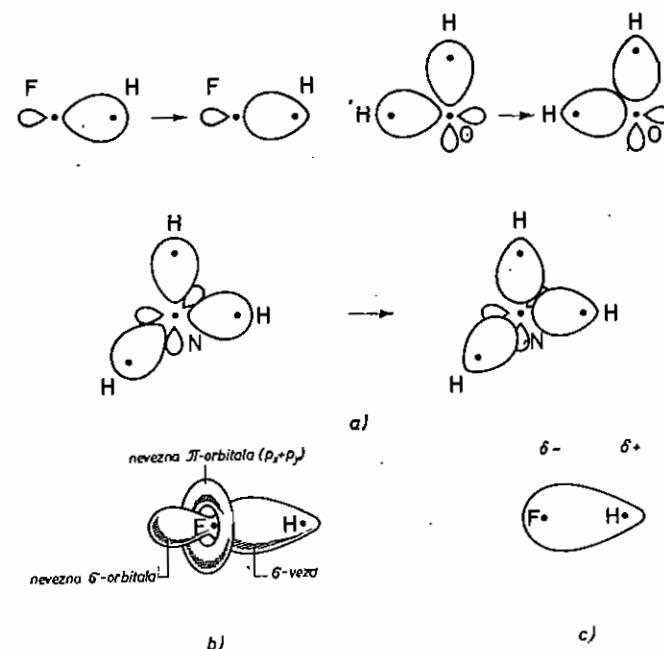
$$= 2,05 \cdot 10^{-29} \text{ C m} \cdot \frac{1 \text{ D}}{3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C m}} = 6,15 \text{ D},$$

jer je razmak između atoma vodika i klora u molekuli HCl  $1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , naboj elektrona  $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  i  $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ . D je kratica za ne-SI jedinicu dipolnog momenta *debye*, po nizozemskom fizičaru P. DEBYEU. Budući da je eksperimentalno nađeno da je dipolni moment molekule HCl svega 1,09 D, to je ionski karakter kovalentne veze u molekuli HCl oko 18%. Analogni račun daje za HF 44%, HBr 12% i HI 5%.

Drugi način izračunavanja stupnja ionskog karaktera kovalentne veze upoznat ćemo kasnije kod pojma elektronegativnosti elemenata.

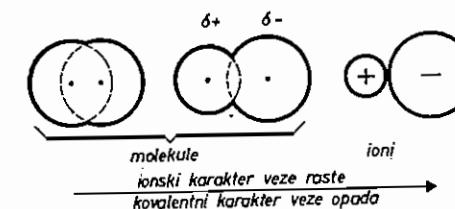
Mjerjenjem električnih dipolnih momenata nađeno je da je pozitivan dio u dipolnoj molekuli uvijek atom manjeg afiniteta za elektrone, tj. atom elementa koji je u periodnom sistemu nalijevo ili ispod elementa čiji je atom negativni dio dipolne

### 6.5. Djelomični ionski karakter kovalentne veze



Sl. 6.51. Iskriviljenje elektronskog oblaka kovalentne veze djelomičnog ionskog karaktera (a), shematski prikaz molekulske orbitalne strukture molekule HF (b) i slikovit prikaz dipolne molekule HF (c)

molekule. Što je medusobna udaljenost elemenata u istoj periodi veća, to je više izražen dipolni karakter. Konačno, između elemenata na suprotnim krajevima periodnog sistema imamo ionsku vezu. Taj postupni prijelaz iz kovalentne u ionsku vezu mogli bismo shematski prikazati ovako:



Prema tome, između kovalentne i ionske veze postoje svi mogući prijelazi. Zbog toga treba izbjegavati naziv homopolaran za kovalentne spojceve, jer kovalentna veza može biti djelomično ionskog karaktera.

Već je K. FAJANS, poljski fizičar, 1923. nastojao rastumačiti prijelaz iz ionske veze u kovalentnu vezu *polarizacijom i deformacijom* aniona ili kationa suprotno nabijenim ionom. Nalazi li se, naime, sasvim općenito kation u neposred-

noj blizini aniona (npr. u kristalnoj rešetki), privlači pozitivno nabijeni kation negativno nabijen elektronski oblak aniona, a ujedno odbija pozitivno nabijenu jezgru aniona. Zbog toga se odvaja negativni i pozitivni naboј na anionu, on se polarizira. Snažnom polarizacijom može se manje ili više deformirati anion. Shematski možemo prikazati polarizaciju i deformaciju, kako je dano na sl. 6.52. To isto vrijedi i za polarizaciju kationa s anionom. S porastom polarizacije, odnosno deformacije, opada ionski karakter, a raste kovalentni karakter veze, jer dolazi do sve jačeg preklapanja atoinskih orbitala. Evo uvjeta koji pogoduju tom prijelazu iz ionske u kovalentnu vezu (tzv. Fajansova pravila):

1. Što je naboј kationa ili aniona viši, to je veća njegova moć da polarizira suprotno nabijeni ion. Prema tome, moć polarizacije nekog aniona kationom raste, npr., u ovom redu:  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ . I stvarno, dok je, npr., natrij-klorid izraziti ionski spoj, aluminij-klorid ima svojstva kovalentnih spojeva zbog snažne polarizacije klorova iona aluminijevim ionom.

2. Što je gustoća električnog naboјa iona veća, tj. što je kation manji, to je veća njegova moć polariziranja nekog aniona. Zbog toga moć polarizacije opada među kationima zemnoalkalijskih elemenata ovim redom:

ion:	$\text{Be}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ra}^{2+}$
radijus/pm:	34	78	106	127	143	152

To se, upr., dobro odražava na svojstvima njihovih klorida, kojih talište raste, tj. ionski karakter raste, u istom redu:

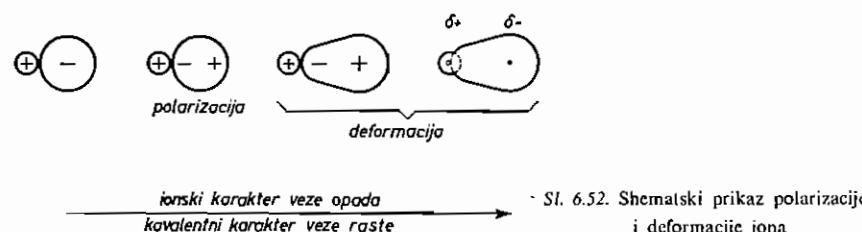
talište/°C:	405	714	782	875	963	1 000.
-------------	-----	-----	-----	-----	-----	--------

3. Što je anion veći, tj. ako je elektronska atmosfera dalje od pozitivno nabijene jezgre, to se anion lakše polarizira, odnosno deformira. Prema tome, mogućnost da se anion polarizira, raste odozgo prema dolje u periodnom sustavu:

ion:	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
radijus/pm:	133	181	196	220

Tako je talište od  $\text{AlF}_3$  1 290 °C, dok je od  $\text{AlI}_3$  svega 180 °C.

Dakle, Fajansova pravila u mnogo slučajeva mogu kvalitativno poslužiti da kažemo kakva veza postoji među atomima u nekom spoju.



### 6.5. Djelomični ionski karakter kovalentne veze

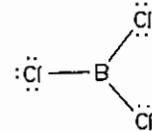
**6.5.2. Elektronegativnost atoma.** Vidjeli smo da snagu kojom atom nekog elementa privlači elektrone u kovalentnoj vezi možemo mjeriti električnim dipolnim momentom molekule. Tu snagu privlačenja elektrona nazivamo *elektronegativnošću*. L. PAULING je određivanjem energije kemijske veze na temelju termokemijskih mjerena (v. poglavje 6.11) pokazao da se elektronegativnost svake pojedine vrste atoma može brojčano izraziti tzv. *koefficijentom relativne elektronegativnosti* i dao je svoju poznatu *skalu relativnih elektronegativnosti* atoma (v. tablicu 6-III).

Po njoj atomi cezija i francija imaju najmanju relativnu elektronegativnost s vrijednošću 0,7, a najveću atomi fluora s vrijednošću 4. Atom kisika s vrijednošću 3,5 te dušika i klora s vrijednošću 3,0 na drugom su, odnosno trećem mjestu iza fluora. Za atom vodika je karakteristično da je u sredini s vrijednošću približno 2. Upada u oči da i atomi metaloida imaju približno istu vrijednost 2. Za atome metala je karakteristično da im je relativna elektronegativnost manja od 1,8, dok atomi prijelaznih elemenata imaju približno vrijednost 1,6.

Što ima atom veću relativnu elektronegativnost, to jače privlači elektrone. Prema tome, što su dva atoma jedan od drugog dalje na skali relativnih elektronegativnosti (u horizontalnom smislu), to je veći stupanj ionskog karaktera veze između njih. Kada je razlika u relativnoj elektronegativnosti 1,9, udio je ionskog karaktera veze oko 50 %. Označimo li relativnu elektronegativnost atoma A s  $\chi_A$  i atoma B s  $\chi_B$ , prema Paulingu je:

$\chi_A - \chi_B$	udio ionskog karaktera veze/%	$\chi_A - \chi_B$	udio ionskog karaktera veze/%
0,0	0	1,4	32
0,2	1	1,6	40
0,4	3	1,8	47
0,6	7	2,0	54
0,8	12	2,2	61
1,0	18	2,4	68
1,2	25	2,6	74

Pauling predlaže da se spojevi čiji je  $\chi_A - \chi_B$  veći od 1,9, prikazuju ionskom formulom, a oni s manjom razlikom kovalentnom strukturom. Dakle, za litij-klorid je  $\chi_A - \chi_B = 3,0 - 1,0 = 2,0$ , te njegovu strukturu možemo prikazati formulom  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$ . Međutim, za bor-klorid je  $\chi_A - \chi_B = 3,0 - 2,0 = 1,0$ , te njegovu strukturu možemo prikazati ovom formulom:



No, u oba slučaja je prema teoriji valentne veze stvarna struktura rezonantni hibrid ionske i kovalentne strukture, odnosno veza je u oba slučaja djelomično kovalentnog, odnosno djelomično ionskog karaktera.

Iz navedenoga dalje izlazi da atomi s velikom relativnom elektronegativnosti lako tvore negativne ione (anione). To su sve atomi malih radijusa i u posljednjoj elektronskoj ljusci nedostaje im 1 elektron ili 2 elektrona da postignu elektronsku strukturu atoma plemenitog plina:

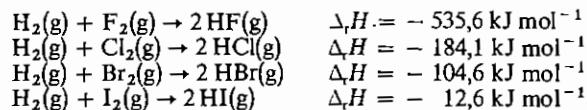
atom:	F	Cl	Br	I	O	S
radijus/pm:	64	99	114	133	66	104

Obratno, atomi elemenata male relativne elektronegativnosti lako gube elektrone i lako tvore pozitivne ione (katione). Ti atomi imaju velike radijuse i u pretposljednjoj ljesuci sadrže 8 elektrona, a u vanjskoj obično 1 elektron ili 2:

atom:	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
radijus/pm:	123	154	203	216	235	136	174	192	198

Veza između atoma je općenito to jača što je potrebna veća energija da se ta veza raskine, tj. da se molekula raspadne na atome (odnosno molekule) elemenata. Drugim riječima, da se raskine veza između atoma u molekulama, potrebno im je dovesti to više energije što je veza između njih jača. Obratno, kod međusobnog spajanja atoma u molekulu kemijskog spoja oslobada se ta energija, koja je veća što je veza između atoma jača. To je i razumljivo ako se sjetimo da atomi teže da poprime najstabilnije, odnosno najniže energijsko stanje.

Tako se pri spajanju vodika s halogenim elementima oslobađaju ove energije:



Očito je, dakle, da jakost veze između vodikova atoma i atoma halogenog elementa raste od joda prema fluoru. Energije ionizacije, a time i afinitet atoma za elektrone u kemijskoj vezi, također rastu od joda prema fluoru, odnosno razlika između afiniteta za elektrone atoma vodika i atoma halogenog elementa raste od joda prema fluoru. Drugim riječima od joda prema fluoru raste razlika relativne elektronegativnosti  $\chi_A - \chi_B$ . No, treba naglasiti da je relativna elektronegativnost nekog atoma u kemijskoj vezi i funkcija energijskog stanja te veze. Zato je relativna elektronegativnost istog atoma različita za jednostruku i dvostruku vezu. Zbog toga nam skala relativnih elektronegativnosti elemenata može poslužiti da približno ocijenimo jakost veze između atoma dotočnih elemenata, odnosno stabilnost nastale molekule. Naime, što je veća razlika u relativnoj elektronegativnosti između elemenata, to je jača veza između njihovih atoma u kemijskom spaju.

## 6.6. MEĐUMOLEKULSKE SILE

**6.6.1. Van der Waalove privlačne sile.** Dipolne molekule, analogno ionima, posjeduju vanjsko električno polje, koje je, naravno, mnogo slabije od električnog polja iona. No ipak je dovoljno da zbog njega dolazi do međusobnog privlačenja dipolnih molekula (tzv. *dipol-dipolno privlačenje*, odnosno *Keesonove sile*), što dovodi do toga da su takvi spojevi teži taljivi i hlapljivi od onih čije molekule ne posjeduju dipolni moment. Zbog dipolnog momenta takve molekule privlače i druge dipolne molekule, kao i pozitivne i negativne ione (tzv. *ion-dipolno*

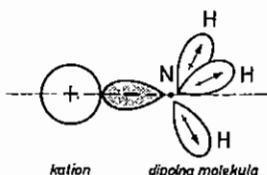
## 6.6. Međumolekulske sile

H	Li	Be	2,1	B	C	N	O	F
	Li	1,0	1,5	2,0	2,6	3,0	3,5	4,0
	Mg	0,9	1,2	Al	1,5	1,8	2,1	2,5
	Na	0,8	1,0	Si	1,8	2,1	2,5	3,0
	Ca	Sc	1,3	Ge	As	Se	Br	
	Sr	Y	1,2	Sn	P	S	Cl	
	Rb	Zr	1,0	In	Sn	Te	I	
	Cs	La-Lu	0,9	Pt	Pb	Bi	Po	At
	Fr	Ac	0,7	Th	U			
								Np-Lr
								1,3

TABLICA 6-III  
Relativne elektronegativnosti atoma po Paulingu

Relativne elektronegativnosti atoma po Paulingu

privlačenje), te se mogu i s njima povezati (*ion-dipolna veza*, sl. 6.53). Jedna od najvažnijih dipolnih molekula jest molekula vode, kojoj je dipolni moment  $6,14 \cdot 10^{-30}$  Cm = 1,84 D. Zbog velikoga dipolnog momenta i visoke dielektrične konstante, voda je izvrsno otapalo soli (zbog ion-dipolnog privlačenja), kako ćemo kasnije vidjeti.



Sl. 6.53. Ion-dipolna veza (slobodan elektronski par označen je crtkano)

Međutim, treba naglasiti da parcijalni ionski karakter veze između atoma u molekuli ne mora izazvati dipolni karakter molekule. Molekula ima dipolni moment samo kada se središta negativnog i pozitivnog naboja molekule ne poklapaju. Takav slučaj imamo, uz već spomenute primjere, i kod dušik-trifluorida,  $\text{NF}_3$ , kod kojega se tri fluorova atoma nalaze prostorno na jednoj strani dušikova atoma. Kako svaki od tri fluorova atoma jače veže elektronski par nego dušikov atom, to je središte negativnog naboja molekule na strani fluorovih atoma, a središte pozitivnog naboja na strani dušikova atoma. Kako su, dakle, središta suprotnih naboja prostorno odijeljena, molekula  $\text{NF}_3$  ima dipolni moment, tj. u ovom slučaju djelomični ionski karakter veze  $\text{N}-\text{F}$  uzrokuje dipolni moment. Međutim, i u molekuli ugljik-tetrafluorida,  $\text{CF}_4$ , iz istih razloga ima veza  $\text{C}-\text{F}$  djelomični ionski karakter (čak veći nego veza  $\text{N}-\text{F}$ ). No, taj djelomični ionski karakter veže ne daje molekuli  $\text{CF}_4$  dipolni moment, jer su atomi fluora simetrično raspoređeni u prostoru oko ugljikova atoma (tetraedarski raspored kao kod  $\text{CH}_4$ ), tako da se središte pozitivnog naboja poklapa sa središtem negativnog naboja molekule.

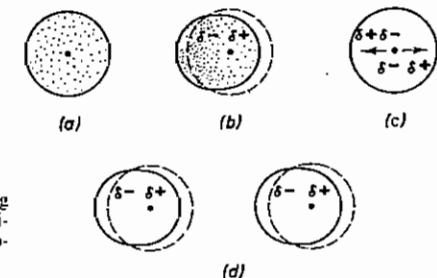
No, visoko pozitivno ili negativno nabijeni ioni mogu i kod inače nepolarnih molekula izazvati dipol (tzv. *inducirani dipol*) deformacijom elektronske strukture molekule. Time nastaje između iona i molekule »*ion-inducirano dipolno privlačenje*« (tzv. *Debyeove sile*). Inducirani dipolni moment, naravno, veći je što su elektroni u polariziranoj molekuli dalje od središta pozitivnog naboja.

Analogno može i jako dipolna molekula polarizirati neku inače nepolarnu molekulu, i tako nastaje između njih »*dipol-inducirano dipolno privlačenje*«.

Dipolne privlačne sile među molčkulama nazivamo općenito i *van der Waalsovim privlačnim silama*, a vezu koja tim privlačenjem može nastati nazivamo i *van der Waalsovom vezom*.

**6.6.2. Londonove privlačne sile.** Već je 1873. van der Waals ustvrdio da postoje privlačne sile između svih vrsta molekula, bez obzira na to imaju li trajni dipol ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) ili ga nemaju zbog simetrične strukture ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), odnosno sferno-simetričnoga elektronskog oblaka kod atoma plemenitih plinova. On je to zaključio, kako smo spomenuli, studirajući vladanje plinova pri niskim temperaturama i povišenim tlakovima. Pri dovoljno niskim temperaturama kondenziraju se plinovi u tekućine, a pri još nižima pretvaraju se u čvrste tvari, tj. tvore kristalne rešetke. Tek pri visokim temperaturama i niskim

tlakovima plinovi se približuju stanju idealnih plinova, kod kojih ne postoje privlačne sile između molekula i za koje vrijede plinski zakoni za idealne plinove. Naime, kod niskih tlakova molekule plina dovoljno su udaljene jedna od druge i mogu pri povišenoj temperaturi kinetičkom energijom potpuno svladati međusobne privlačne sile. Poraste li, dakle, tlak plina, molekule se više zbiju. Smanji li se istodobno njihova kinetička energija sniženjem temperature, intermolekulske sile dolaze do izražaja, i to tim više što je tlak plina veći a temperatura niža. Na kraju intermolekulske sile nadvladaju, molekule se više slobodno ne kreću, stvaraju najprije promjenljivu i nepravilnu strukturu tekućine i konačno pravilnu strukturu kristala.



Sl. 6.54. Nastajanje kratkotrajnog promjenljivog dipola zbog orbitalnog gibanja elektrona (b) i oscilacijske jezgre (c); Londonove privlačne sile (d); prosječna gustoća naboja (a)

Kazali smo da se medumolekulske privlačne sile općenito nazivaju van der Waalsovim silama. One su elektrostatskog karaktera, kako smo vidjeli kod molekula s trajnim dipolom. Objašnjenje za medumolekulska privlačenje i kod molekula koje nemaju trajni dipol (simetrične molekule i monoatomatske simetrične molekule plemenitih plinova) dao je F. LONDON. Prema kvantnomehaničkoj teoriji elektroni u atomu i molekuli u stalnom su orbitalnom gibanju. Veličina  $\psi^2$  atomske i molekulske orbitale samo je prosječna gustoća naboja (sl. 6.54.a). Zbog toga može doći u svakom trenu do nesimetrične raspodjele naboja u atomu ili molekuli. Prema tome, nepolarna molekula ili atom mogu trenutno sami sebe polarizirati zbog nesimetrične raspodjele naboja elektronskog oblaka (sl. 6.54.b). Tako nastaje na atomu ili molekuli *nestalan (promjenljiv) dipol*. Osim toga, prema kvantnoj teoriji svaka čestica, pa čak i u najnižem energijskom stanju (teoretski pri apsolutnoj nuli), posjeduje minimalnu količinu energije i oscilira ili vibrira oko ravnotežnog položaja s određenom frekvencijom. Tako i pozitivno nabijena atomska jezgra oscilira s obzirom na svoj negativni elektronski oblak. Tako opet dolazi do *trenutačne nesimetrične raspodjele pozitivnog i negativnog naboja* i nastaje kratkotrajan promjenljiv dipol (sl. 6.54.c). Međutim, prosječna vrijednost nastalog promjenljivog dipolnog momenta jest nula, jer promjenljivi dipoli poništavaju jedan drugoga. No u određenom trenutku, iako kratkotrajno, promjenljivi dipolni moment ima konačnu vrijednost i može izazvati slične kratkotrajne dipole u drugim atomima ili molekulama (sl. 6.54.d). Tako međusobnim djelovanjem inducirajućih i induciranih kratkotrajnih nestalnih dipola nastaje međusobno elektrostatsko privlačenje i nepolarnih molekula i atoma. Ove vrlo slabe medumolekulske, odnosno međuatomske privlačne sile nazivaju se *Londonovim privlačnim silama* ili *disperznim privlačnim silama*. One uvijek postoje između atoma i molekula, kako polarnih tako i nepolarnih. Drugim riječima, one se uvijek superponiraju spomenutim »dipol-dipolnim« ili »dipol-induciranim dipolnim« privla-

čenjima. Znači da su Londonove privlačne sile doprinos van der Waalsovim privlačnim silama.

Disperzne privlačne sile između nepolarnih molekula vrlo su slabe. Tako su između monoatomskih molekula plemenitih plinova obrnuto proporcionalne čak sedmoj potenciji razmaka između središta molekula. Drugim riječima, van der Waalsove sile između nepolarnih molekula vrlo naglo opadaju s udaljenosću između molekula, pa dolaze do izražaja samo kada su molekule vrlo blizu. No, postoji određena udaljenost između molekula na kojoj su općenito van der Waalsove sile maksimalne. Naime, približe li se molekule još više, nasuprot van der Waalsovim silama djeluju odbojne sile između vanjskih elektronskih ljudskih molekula (tzv. *Bornove sile*). Tako je za monoatomske molekule argona eksperimentalno nadeno da su van der Waalsove sile maksimalne kada je razmak molekula 380 pm (ravnotežni razmak). Ako je pak razmak između molekula 1000 pm, van der Waalsove sile su manje od 1% ravnotežne vrijednosti.

Prema tome, ako su molekule ili atomi u kristalu vezani samo slabom van der Waalsovom vezom, potrebna je mala toplinska energija da svlada tu vezu (1–10 kJ/mol), tj. takvi kristali imaju nisko talište. Nastala, pak, tekuća faza ima analogno nisko vrelische. Dakle, talište i vrelische mogu poslužiti da se ocijene van der Waalsove privlačne sile između dotičnih molekula. Kako kod molekulskih tvari s porastom relativne molekulske mase raste njihovo talište i vrelische, to općenito van der Waalsove privlačne sile između molekula rastu s porastom veličine molekula i molekulske mase, odnosno s porastom broja elektrona u molekulama. Evo primjera za niz halogenih elemenata:

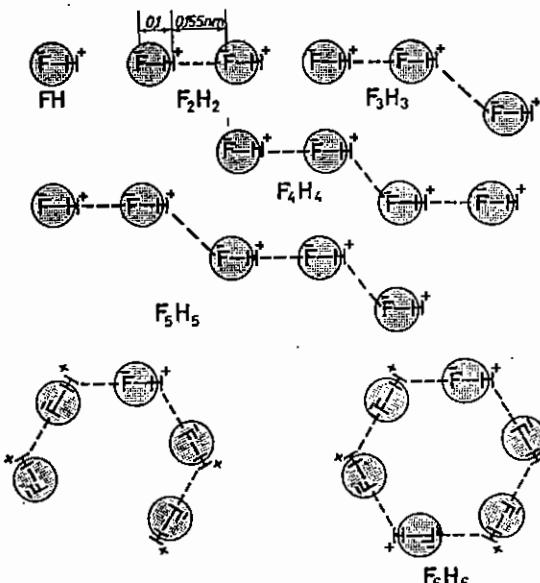
	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	38,00	70,91	159,83	253,84
talište/°C	-220	-101	-7,2	114
vrelische/°C	-188	-34,6	58,8	184

I mnoge druge fizičko-kemijske osobine molekulskih tvari, kao topljivost, sposobnost miješanja (tj. uzajamna sposobnost miješanja tekućina), viskoznost, plastičnost i površinska napetost odredene su van der Waalsovim privlačnim silama, jer ovise o uzajamnom privlačenju molekula.

**6.6.3. Vodikova veza.** Kazali smo da je veza između dvaju raznovrsnih atoma to jače polarnog karaktera što je veća njihova razlika u relativnoj elektro-negativnosti. Nastali dipoli u takvim molekulama uzrokuju uzajamna elektrostatska dipolna privlačenja (van der Waalsove sile). Te su privlačne sile to veće što je veći dipolni moment molekula.

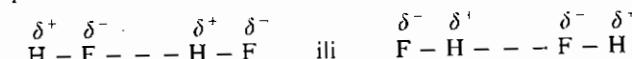
Promotrimo sada molekule u kojima postoji veza između atoma vodika i najjače elektronegativnih atoma, tj. fluora, kisika i dušika. Raspodjela električkih naboja u tim slučajevima vrlo je ekscentrična, tako da npr., u molekuli HF postoji elektronski oblak samo oko atomske jezgre fluora, dok je vodikov atom vezan gotovo kao goli proton (bez svog elektronskog oblaka). Na sl. 6.55. shematski je prikazana takva molekula HF. Dakle, pozitivan pol ovakvog dipola nalazi se, zbog vrlo malih dimenzija protona, tako reći izvan molekule. Zato pozitivni naboje protona može jako privlačiti negativni pol druge molekula. HF i tako nastaje jača intermolekulsa veza nego što je čak ona između molekula s većim dipolnim momentima.

## 6.6. Medumolekulске sile



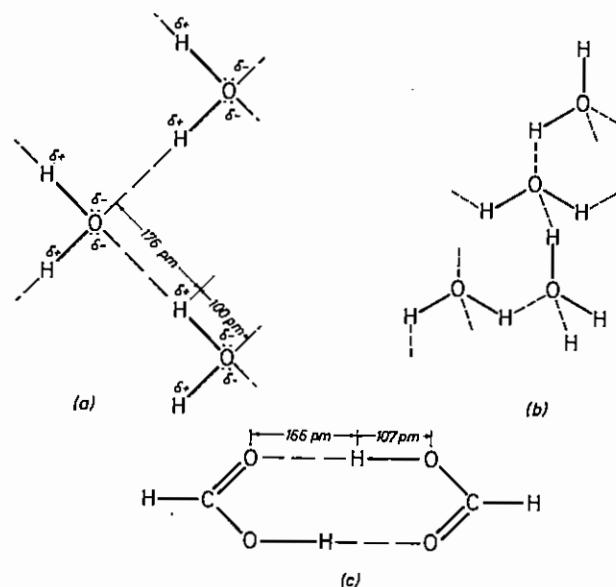
Sl. 6.55. Vrste molekula u fluorovodiku

Tu vezu, koja nastaje između molekula u kojima je vodikov atom vezan za atom velike relativne elektronegativnosti (F, O i N), nazivamo *vodikovom vezom*. Ona je jača od van der Waalsove veze, ali slabija od ionske i kovalentne veze. Vodikova veza je jaka kao otrilike jedna desetina  $\sigma$ -veze, a oko dva puta je dulja od  $\sigma$ -veze. Energija vodikove veze varira, naime, od 10 do 40 kJ/mol. Drži se da u mnogo slučajeva ima vodikova veza i stanovit kovalentni karakter. Zbog vodikove veze molekule HF se *asociraju* ili *polimeriziraju*, tj. vežu u veće molekulske vrste:  $H_2F_2$ ,  $H_3F_3$ ,  $H_4F_4$ ,  $H_5F_5$  i  $H_6F_6$ , kao što je shematski prikazano na sl. 6.55. Što je niža temperatura, to je veći udio višepolimeriziranih molekula, i obratno. Vodikovu vezu, za razliku od kovalentne veze, prikazujemo isprekidanom crtom ili točkicama. Na primjer, molekulu  $H_2F_2$  možemo prikazati formulom:

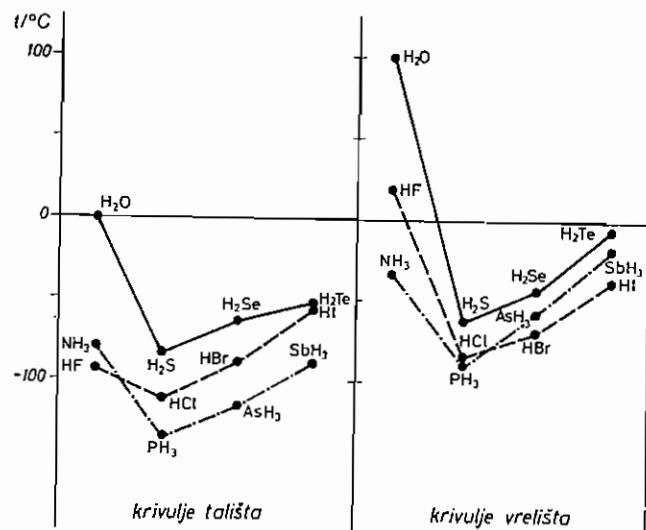


Zbog vodikove veze molekule tekuće vode ( $H_2O$ ), vodik-peroksida ( $H_2O_2$ ), cijanovodika (HCN) i amonijaka ( $NH_3$ ) također su asocirane, tj. postoje veze: O—H---O (sl. 6.56.a), C—H---N, N—H---N. Njihovo abnormalno visoko talište i vrelische (v. sl. 6.57), te visoka relativna permitivnost ili dielektrična konstanta (veća od 40), a s time u vezi velika moć otapanja soli, uzrokovanе su tom asocijacijom. I u mnogim organskim spojevima (nekim alkoholima, karboksilnim kiselinama (sl. 6.56.c), proteinima itd.) postoji asocijacija molekula uzrokovan vodikovom vezom.

Vodikova veza postoji i u kristalnim rešetkama spomenutih spojeva, a i mnogih drugih spojeva (KHF<sub>2</sub>, KHCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> itd.). Tako anion HF<sub>2</sub><sup>-</sup> u



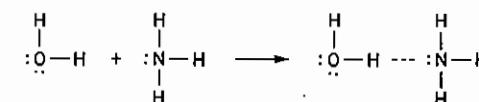
Sl. 6.56. Vodikova veza: između molekula vode (a), u struktornoj kristalnoj rešetki leda (b), između molekula mravljje kiseline (c)



Sl. 6.57. Tališta i vrelišta nekih hidrida

kristalnoj rešetki spoja  $\text{KHF}_2$  posjeduje najjaču poznatu vodikovu vezu:  $[\text{F}---\text{H}---\text{F}]^-$ , tj. dva fluorid-iona odijeljena su protonom. Vodikova veza određuje i strukturu kristalne rešetke, npr. tetraedarsku strukturu leda (sl. 6.56. b) i lisnatu strukturu boratne kiseline.

Novija su istraživanja pokazala da vodikova veza nije ograničena samo na istovrsne molekule koje sadrže atome najveće relativne elektronegativnosti ( $\chi(\text{F}) > \chi(\text{O}) > \chi(\text{N}) = \chi(\text{Cl})$ ). Ona postoji kod svih molekula u kojima je vodikov atom vezan za atom veće elektronegativnosti i takva molekula dolazi u dodir čak s drugom različitom molekulom koja posjeduje slobodan elektronski par. Tako se velikatopljivost amonijaka u vodi može rastumačiti postojanjem vodikove veze između molekula  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_3$ :



### 6.7. FORMALNI NABOJNI BROJ ATOMA U MOLEKULAMA I MOLEKULSKIM IONIMA

Promotrimo sada Lewisove strukture složenijih molekula. U pisanju tih struktura može nam pomoći već spomenuti računski postupak koji je dao A.B.P. LEVER (v. str. 199). Naime, ukupni broj valentnih elektrona spojenih atoma ( $n_e$ ) raspodjeljuje se u vezne (podijeljene) parove  $\sigma$ -veze ( $n_\sigma$ ) i  $\pi$ -veze ( $n_\pi$ ) kao i u nepodijeljene (osamljene) elektronske parove ( $n_s$ ). Ako je spojeno  $h$  atoma vodika i  $a$  atoma veće mase, onda vrijedi:

$$n_\sigma = h + a - 1 \quad (6-18)$$

$$n_\pi = 3a - (n_e/2) + 1 \quad (6-19)$$

$$n_s = n_e - h - 4a \quad (6-20)$$

Naravno da se u ukupni broj valentnih elektrona ( $n_e$ ) ubrajaju i elektroni metalnog donorskog atoma, koji određuju broj negativnih naboja molekulskog iona. Ako je naboj molekulskog iona pozitivan (npr.  $\text{NO}_3^+$ ),  $n_e$  se smanjuje za broj pozitivnih naboja. Kod cikličkih molekula (npr.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) otpada broj 1 iz izraza za  $n_\sigma$  i  $n_\pi$ .

Uzmimo nekoliko primjera izračunavanja  $n_\sigma$ ,  $n_\pi$  i  $n_s$  u Lewisovim strukturama dalje navedenih, kao i već spomenutih molekulskih vrsta:

$$\text{HNO}_3: n_\sigma = 1 + 4 - 1 = 4$$

$$n_\pi = 12 - 12 + 1 = 1$$

$$n_s = 24 - 1 - 16 = 7.$$

Dakle, u molekuli  $\text{HNO}_3$  postoje četiri  $\sigma$ -veze i jedna  $\pi$ -veza (tj. tri jednostrukice i jedna dvostruka veza) te sedam nepodijeljenih elektronskih parova (v. niže).

$$\text{SO}_2: n_e = 0 + 3 - 1 = 2$$

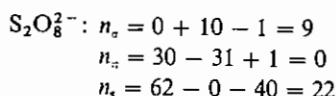
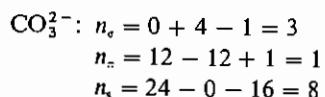
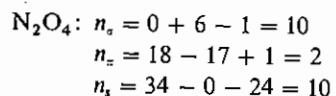
$$n_\sigma = 9 - 9 + 1 = 1$$

$$n_s = 18 - 0 - 12 = 6$$

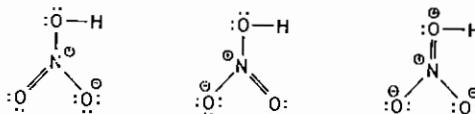
$$\text{N}_2\text{O}: n_e = 0 + 3 - 1 = 2$$

$$n_\pi = 9 - 8 + 1 = 2$$

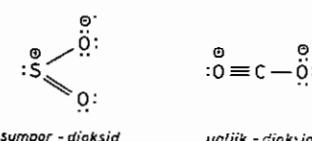
$$n_s = 16 - 0 - 12 = 4$$



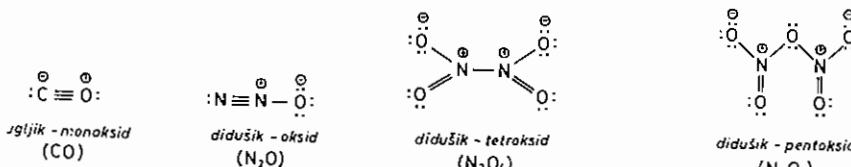
Spajanjem, dakle, jednog atoma vodika, jednog atoma dušika i tri atoma kisika nastaje molekula nitratne kiseline, koju obično prikazujemo formulom  $\text{HNO}_3$ . No, s obzirom na medusobnu povezanost atoma, bolje prikazuje sastav molekule nitratne kiseline formula  $\text{HONO}_2$ . Uvezši to u obzir, kao i gore izračunate  $n_e$ ,  $n_z$  i  $n_s$ , možemo prema »pravilu plemenitog plina« napisati Lewisovu strukturu molekule nitratne kiseline kao rezonantni hibrid ovih struktura:



Kad smo pisali te strukturne formule, postupali smo prvo tako da je svaki atom dao u jednostruku vezu po jedan elektron, a u dvostruku vezu po dva elektrona. No kisikov i dušikov atom u vezi  $\text{N}-\text{O}$  povezani su tako da je dušikov atom sam dao u kovalentnu vezu elektronski par. Drugim riječima, dušikov atom s nepodijeljenim elektronskim parom (u  $2s$ -orbitali) popunio je sekstet kisikova atoma na oktet. Time je nastala normalna kovalentna veza, koja se ni po čemu ne razlikuje od kovalentne veze nastale iz zajedničkog elektronskog para dvaju atoma. Takvo stvaranje kovalentne veze popunjavanjem seksteta na oktet jednog atoma imamo i kod struktura molekula  $\text{SO}_2$  i  $\text{CO}_2$ :



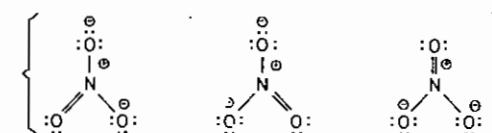
Ili daljnji primjeri:



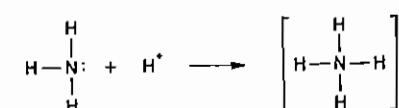
Pribrojimo li sada svakom atomu po jedan elektron iz svakog elektronskog para u vezi, kao i njegove preostale nepodijeljene elektronske parove, te taj broj elektrona odbijemo od broja elektrona neutralnog atoma, dobijemo *formalni (prividni) nabojni broj atoma* u dotičnoj molekuli. Tako u prikazanom slučaju nitratne kiseline dušikovu atomu pripadaju 4 elektrona iz 4 elektronska para. Kako neutralni dušikov atom ima 5 elektrona, to je formalni nabojni broj dušikova atoma u molekuli nitratne kiseline +1. Analogno je u vezi : $\ddot{\text{O}}$  – formalni nabojni broj kisikova atoma –1, a u vezi : $\ddot{\text{O}}$  = jednak je nuli, jer u prvom slučaju kisikovu atomu pripada 7 elektrona, a u drugom slučaju 6 elektrona, koliko ih ima neutralni kisikov atom, itd.

Ovaj nabojni broj atoma u molekuli samo je prividan jer je rasподjela stvarnog naboja određena razlikama u relativnoj elektronegativnosti među atomima.

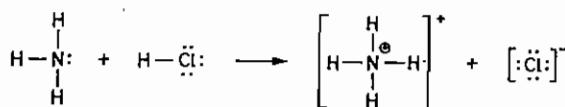
Kada se formalni nabojni broevi međusobno povezanih atoma u molekuli poništavaju, molekula je neutralna (no može biti dipolnog karaktera). Kada se pak formalni nabojni broevi atoma ne poništavaju, molekula nosi električni naboј, te govorimo o *molekulskom ionu* (za razliku od atomskog iona, kakvi su npr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  itd.) ili *kompleksnom ionu*. Zamijenimo li, npr., vodikov atom u molekuli nitratne kiseline natrijevim atomom, nastaje natrij-nitrat, a u vezi između kisikova i natrijeva atoma je udio ionskog karaktera oko 75% (jer je  $\chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Na}) = 2,6$ ), te možemo kazati da se natrij-nitrat sastoji od natrijeva iona i nitrat-iona,  $\text{Na}^+\text{NO}_3^-$ . Odatle možemo napisati strukturu nitrat-iona kao rezonantni hibrid ovih struktura:



Kao daljnji primjer uzimimo nastajanje amonijeva iona,  $\text{NH}_4^+$ , iz molekule amonijaka,  $\text{NH}_3$  i protona  $\text{H}^+$ . Molekula amonijaka ima nepodijeljen elektronski par, a proton upravo treba elektronski par da bi postigao stabilnu elektronsku konfiguraciju helija. Zbog toga se molekula amonijaka i proton spajaju kovalentnom vezom preko nepodijeljenog elektronskog para dušikova atoma u amonijev ion:

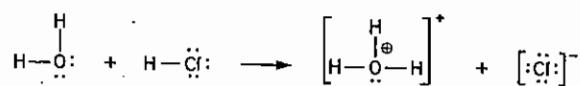


Naravno da ioni  $\text{H}^+$  i  $\text{NH}_4^+$ , kao i bilo koji drugi atomski ili molekulski ion, ne nastaju reakcijom sami bez iona suprotnog naboja. Tako je ion  $\text{NH}_4^+$  vezan s ionom  $\text{Cl}^-$ , kada molekula  $\text{NH}_3$  reagira s molekulom  $\text{HCl}$ :

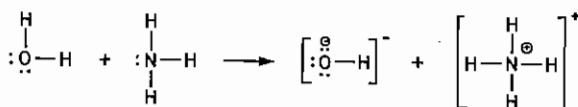


No, pitanje je sada zašto je proton iz molekule HCl prešao k molekuli  $\text{NH}_3$ . Razlog je u većem stabiliziranju novonastalih čestica: ioni  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$  čine energijski stabilniji sistem od molčkula  $\text{NH}_3$  i HCl.

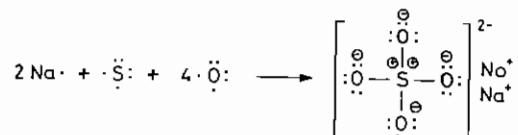
Iz istog razloga veće stabilnosti nastaje i hidronijev ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) prijelazom protona, npr. iz molekule HCl, u molekulu  $\text{H}_2\text{O}$ , pri čemu se veže na njezin nepodijeljen elektronski par:



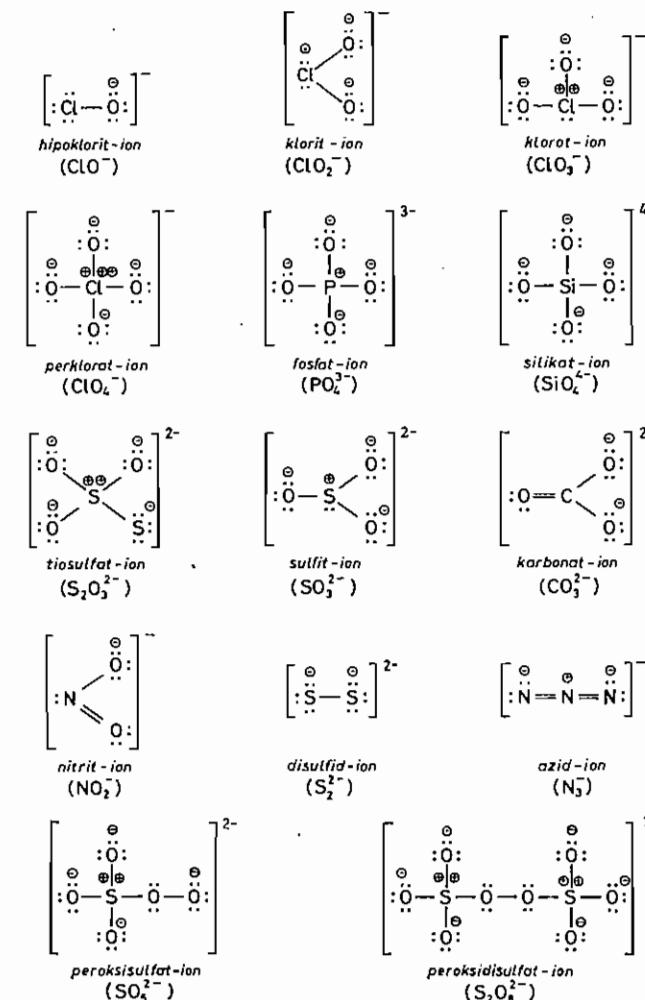
Isti mehanizam imamo i pri nastajanju hidroksid-iona ( $\text{OH}^-$ ), npr. pri prijelazu protona s molekule  $\text{H}_2\text{O}$  na molekulu  $\text{NH}_3$ :



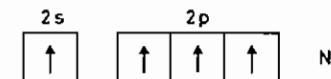
Kao i pri nastajanju atomskih negativnih iona, tako i kod negativnih kompleksnih iona fungiraju kao elektron-donori elektropozitivni metalni atomi. Tako spajanjem natrija, sumpora i kisika nastaju bijeli kristali natrij-sulfata, tj. ionski spoj, u kojem su pozitivni natrijevi ioni vezani za negativne sulfat-ione:



Analogno mogu nastati i drugi kompleksni anioni. Evo nekoliko primjera njihovih elektronskih strukturalnih formula pisanih prema pravilima oktet-a:

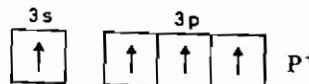


U amonijevu ionu ( $\text{NH}_4^+$ ) ima dušikov atom formalni nabojni broj +1, što odgovara elektronskoj konfiguraciji u L-ljusci:

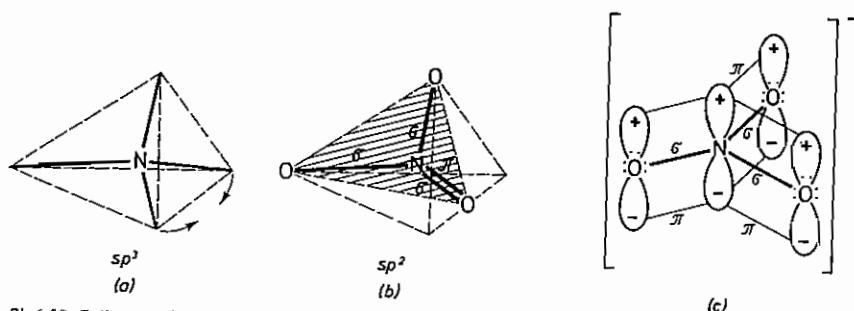


Dakle,  $\text{N}^+$  ima istu elektronsku konfiguraciju kao i atom ugljika u pobuđenom stanju. Kazali smo da takve čestice (neutralne ili nabijene) koje imaju istu elek-

tronsku konfiguraciju, nazivamo *izoelektronskima*. Dakle,  $N^+$  je izoelektronski s C. Nadalje smo rekli da izoelektronske čestice čine istovrsne veze. Zato je amonijev ion ( $NH_4^+$ ) tetraedarske strukture ( $sp^3$ -hibridizacija) kao i metan ( $CH_4$ ). Istu takvu tetraedarsku strukturu ima i fosforijev ion ( $PH_4^+$ ), u kojem se nalazi  $P^+$ , a on je također izoelektronski sa C i  $N^+$ :

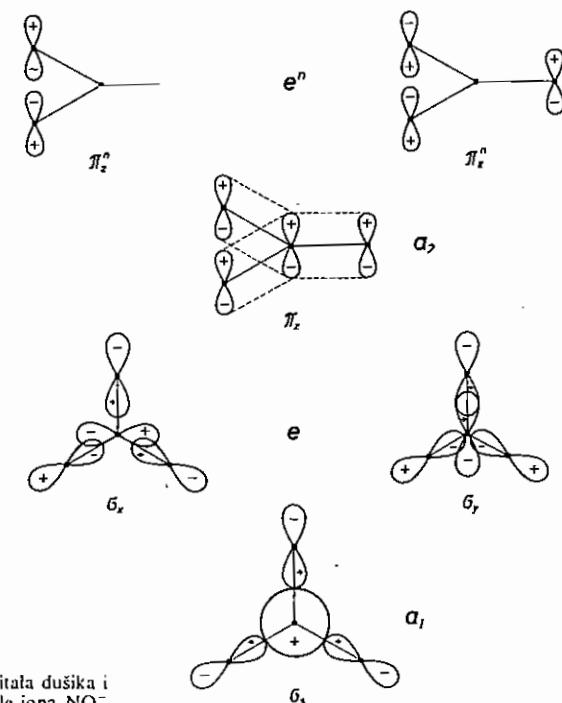


$N^+$  se nalazi, kako smo vidjeli, i u ionu  $NO_3^-$ . No, zbog dvostrukih veza, tj. hibridizacije, atomi su u ionu  $NO_3^-$  raspoređeni u jednoj ravnini (v. sl. 6.58.b). Spomenuta rezonantna hibridna struktura iona  $NO_3^-$  (kao i molekule  $HNO_3$ ) pokazuje da su  $\pi$ -elektroni dvostrukih veza delokalizirani. Naime,  $sp^2$ -hibridizacijom može dušikov atom stvoriti tri  $\sigma$ -veze s tri kisikova atoma. Na ravninu tih  $\sigma$ -veza okomite su jedna nehibridizirana  $p_z$ -orbitala dušikova atoma i tri nehibridizirane  $p_z$ -orbitale kisikovih atoma (v. sl. 6.58. c). To jest, i kisikovi atomi moraju imati  $sp^2$ -hibridne orbitale da mogu lakše tvoriti delokaliziranu  $\pi$ -vezu. Uzajamnim preklapanjem tih četiriju  $p_z$ -orbitala nastaje delokalizirana  $\pi$ -veza (v. str. 251), koja se prostire preko sva četiri atoma. Prema tome, dvadeset i četiri elektrona vanjske elektronske ljske dušikova atoma i tri kisikova atoma u nitrat-ionu (jedan elektron više nego što sadrže ti atomi kada su slobodni potječe od donorskog metalnog atoma) raspoređeni su tako da se šest elektrona nalazi u tri  $\sigma$ -veze, šest u delokaliziranoj  $\pi$ -vezi i dvanaest kao slobodni elektronski parovi u šest  $sp^2$ -hibridnih orbitala kisikovih atoma (v. sl. 6.58.c.). Radi preglednosti nisu nacrtane te orbitale, već su samo stavljena po dva elektronska para uz svaki kisikov atom.



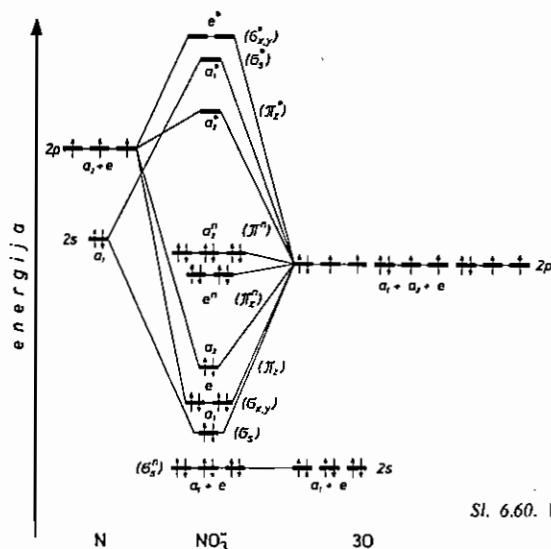
Sl. 6.58. Prijelaz  $sp^3$ -hibridne veze atoma  $N^+$  (a) u  $sp^2$ -hibridnu vezu u ionu  $NO_3^-$  (b) i delokalizacija  $\pi$ -elektrona dvostrukih veza (c)

Primjena teorije molekulskih orbitala na razmatranje elektronske strukture iona  $NO_3^-$  znatno je složenija. Uzmemo li da je molekulsa ravnina u xy ravnini, onda svaki od četiri atoma (jedan atom N i tri atoma O) ima u toj ravnini po tri valentne atomske orbitale:  $2s$ ,  $2p_x$  i  $2p_y$ . Kako su  $2s$ -orbitale atoma kisika energijski suviše niski, možemo ih smatrati kao nevezne orbitale. Preostale orbitale u xy ravnini mogu se preklapati kako je prikazano na sl. 6.59. Dakle, preklapanjem  $2s$ -orbitale,  $2p_x$ -orbitale i  $2p_y$ -orbitale dušikova atoma sa po jednom

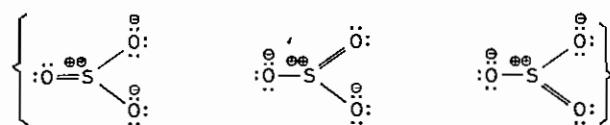


Sl. 6.59. Sastavljanje atomske orbitale dušika i kisika u (vezne) molekulске orbitale iona  $NO_3^-$

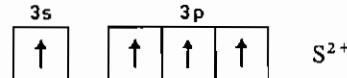
$2p$ -orbitalom svakog od triju kisikovih atoma nastaju tri vezne i tri protuvezne molekulске orbitale (ukupno šest orbitala). S obzirom na vrste simetrije (v. str. 305) od tih su šest orbitala dvije nedegenerirane molekulске orbitale  $a_1$  i  $a_1^*$  (označuju se i kao  $\sigma_s$  i  $\sigma_s^*$ ) te dva para (četiri) dvostruko degeneriranih orbitala  $c$  i  $e^*$  ( $\sigma_{x,y}$  i  $\sigma_{x,y}^*$ ). Preostala po jedna  $2p$ -orbitala svakog od triju kisikovih atoma u xy ravnini ne može se preklapati, ili te tri orbitale ostaju kao nevezne molekulске orbitale  $a_2^*$  ( $\pi_z^a$ ). Ostaju još četiri  $p_z$ -orbitale (jedna od dušikova atoma i tri od tri kisikova atoma), koje su okomite na xy ravninu. Njihovom linearnom kombinacijom moraju nastati četiri delokalizirane molekulске  $\pi$ -orbitale, i to jedna vezna orbitala  $a_2$  ( $\pi_z$ ), jedna protuvezna orbitala  $a_2^*$  ( $\pi_z^*$ ), i, naravno, još i dvije nevezne orbitale, tj. par dvostruko degeneriranih  $e^-$ -orbitala ( $\pi_x^n$ ). Na sl. 6.60. prikazan je odgovarajući dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala iona  $NO_3^-$ . Atomske i molekulске orbitale označeno su i prema vrstama simetrije za ovakvu koordinaciju. Dvadeset i četiri elektrona nalaze se u četiri vezne molekulске orbitale ( $\sigma_s$ ,  $\sigma_s^*$ ,  $\sigma_z$  i  $\pi_z^a$ ) i u osam neveznih molekulskih orbitala (tri  $\sigma_s^*$ , dvije  $\pi_z^a$  i tri  $\pi_z^*$ ). Kako su tri  $\sigma_s$ -orbitale, dvije  $\pi_z^a$ -orbitale i tri  $\pi_z^*$ -orbitale zapravo  $2s$ -orbitale i  $2p$ -orbitale triju atoma kisika, to njihovih osam elektronskih parova odgovara osam nepodijeljenih elektronskih parova na kisikovim atomima u elektronskoj strukturoj formuli iona  $NO_3^-$ . Iz dijagrama na sl. 6.60. vidi se da je velika gustoća elektrona na kisikovim atomima (što je u skladu s visokim oksidacijskim brojem +5 dušikova atoma, v. str. 362).

Sl. 6.60. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala u ionu  $\text{NO}_3^-$ 

Strukturu molekule sumpor-trioksida ( $\text{SO}_3$ ) možemo prikazati prema pravilima oktet-a ovom rezonantnom strukturu:



Kako je  $\text{S}^{2+}$  izoelektronski s  $\text{N}^+$  odnosno C



to je prostorna struktura molekule  $\text{SO}_3$  slična strukturi iona  $\text{NO}_3^-$ , tj. zbog  $\text{sp}^2$ -hibridizacije atomi su u  $\text{SO}_3$  raspoređeni u jednoj ravnini. Isto vrijedi za ion  $\text{CO}_3^{2-}$ . Dakle, u molekuli  $\text{SO}_3$  i ionu  $\text{CO}_3^{2-}$  imamo analogno ionu  $\text{NO}_3^-$  delokaliziranu  $\pi$ -vezu.

U molekuli  $\text{SO}_2$  ima atom sumpora formalni nabojni broj + 1, što odgovara elektronskoj konfiguraciji:



Iz međusobno okomitih p-orbitala ili  $\text{sp}^2$ -hibridizacijom nastaje raspored atoma u jednoj ravnini i delokalizirana  $\pi$ -veza (v. str. 380).

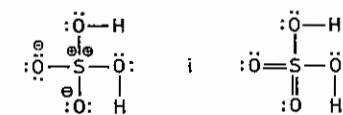
## 6.7. Formalni nabojni broj atoma

Izoelektronske čestice, koje imaju i iste naboje, nazivamo *izosternim*. Tako su izosterne molekule dušika i ugljik-monoksida:

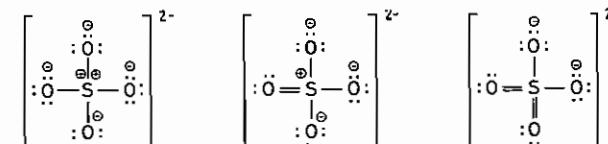


Za izosterne čestice karakteristično je da imaju slične fizičke osobine.

Već smo spomenuli da atomi elemenata treće perioda i daljnjih perioda, za razliku od atoma elemenata druge periode, mogu biti i više od tetrakovalentni zbog mogućnosti s-p-d-hibridizacije. Tako smo vidjeli da fosfor može biti i pentakovalentan, a sumpor i heksakovalentan. Zbog toga su u ovakvim slučajevima i moguća odstupanja od pravila oktet-a. Tako elektronsku strukturu formulu sulfatne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) možemo pisati ovako:



Da su zaista »osamljeni« atomi kisika vezani za atom sumpora dvostrukom vezom, kako je prikazano desnom formulom, potvrđeno je strukturnom analizom, koja je pokazala da je udaljenost između atoma S i O manja nego što je udaljenost između S i skupine OH. Kod sulfat-iona  $\text{SO}_4^{2-}$ , sve su četiri veze ekvivalentne, no kratke, i po karakteru odgovaraju dvostrukoj vezi, pa su moguće ove rezonantne strukture:

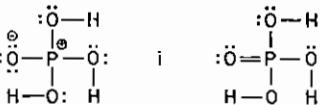


Isto vrijedi za strukturu već spomenutog tiosulfat-iona,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Također i navedene strukture sumpor-trioksida,  $\text{SO}_3$ , i sulfit-iona,  $\text{SO}_3^{2-}$  (kao i njemu odgovarajuću sulfitnu kiselinu,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) više odgovaraju s obzirom na rezultate strukturalne analize (duljinu kemijske veze), strukturama sa s-p-d-hibridizacijom:

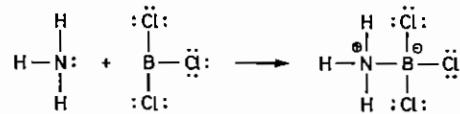


Analogno imamo i kod fosfatne kiseline,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , i njezinih soli, te su Lewisove strukture fosfatne kiseline:



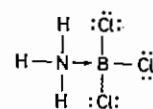
od kojih druga bolje odgovara rezultatima strukturalne analize.

Atom, za koji su vezani ostali atomi u molekuli ili molekulskom ionu naziva se *centralnim atomom*. Atomi pak vezani na centralni atom nazivaju se *ligandima*. Kao što smo vidjeli, centralni atom može dati u kovalentnu vezu jedan ili više nepodijeljenih parova elektrona (npr. u navedenim slučajevima veza  $\text{O}^-$ ), i na taj način centralni atom dobiva formalni nabojni broj +1, +2, itd. Molekula ili ion, u kojima se nalazi atom sa nepodijeljenim elektronskim parom, može, dakle, reagirati samo s atomima, molekulama ili ionima kojima manjka elektronski par (do okteta odnosno dubleta). Osobito je zgodan primjer reakcije između amonijaka i bor-triklorida. Dušikov atom u amonijaku ima nepodijeljeni elektronski par, dok borovu atomu u bor-trikloridu upravo nedostaju dva elektrona do okteta. Zbog toga ove dvije molekule međusobno reagiraju i daju spoj sastava:

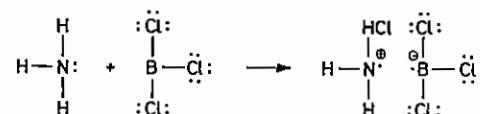


Kako je dušikov atom elektronegativniji od borova atoma, to je gustoća negativnog naboja elektronskog oblaka molekulske orbitale, koja povezuje ta dva atoma, veća kod dušikova atoma.

Često se takva veza, koja nastaje iz elektronskog para samo jednog od atoma, naziva *donorsko-akceptorskom vezom* ili *koordinacijskom vezom* ili *koordinacijskom kovalencijom*. Kako se nastala veza ne razlikuje od kovalentne veze, to ju je i potpuno nepotrebno razlikovati po imenu; pa čak ta razlika u imenu može dovesti do pogrešnog rasudivanja, kao da je posrijedi neka treća vrsta veze. Zato, ako se već i upotrebljavaju spomenuti nazivi da bi se naglasilo kako je veza nastala iz nepodijeljenog elektronskog para koordiniranih (raspoređenih oko) atoma, mora se znati da je sama veza zapravo kovalentna veza kojoj djelomični ionski karakter ovise o elektronegativnosti povezanih atoma. Engleski kemičar N. V. SIDGWICK, koji je predložio naziv koordinacijska veza, označuje tu vezu strelicom okrenutom od atoma koji daje (»donora«) prema atomu koji prima (»akceptora«) elektronski par. To je tzv. *donorska veza* ili *dativna veza*:

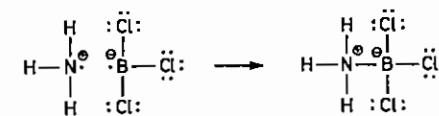


Naziv *ko-ionska veza* za koordinacijsku vezu predložio je engleski kemičar W. G. PALMER, prepostavivši da najprije nastane ionska veza prijelazom jednog elektrona, a zatim svaki od atoma daju svoj elektron u zajednički elektronski par i stvore kovalentnu vezu. Dakle, prva bi faza bila:



## 6.8. Veza između atoma u kristalnoj rešetki metala

i, konačno, druga bi faza bila:



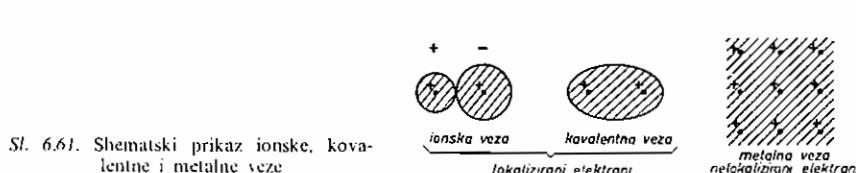
Kako ovdje nastaju dvije veze, kovalentna i ionska (no točnije kovalentna veza ionskog karaktera), to se upotrebljava i izraz *semipolarna dvostruka veza*.

Iz navedenih razloga dalje ćemo razlikovati samo ionsku i kovalentnu vezu, i to kovalentnu vezu bez obzira na to je li nastala sparivanjem dva elektrona dvaju atoma ili potječe od nepodijeljenoga elektronskog para jednog atoma.

## 6.8. VEZA IZMEĐU ATOMA U KRISTALNOJ REŠETKI METALA

Vidjeli smo da svojstva ionskih i kovalentnih tvari ovise o prirodi veze između atoma tih tvari. Znači da svojstva neke vrsti tvari upućuju na prirodu veze među njihovim atomima. Metali su takve tvari koje, kako smo već kazali, imaju posebna svojstva i po njima se razlikuju od nemetala. Glavna od tih karakterističnih svojstava metala jesu velika električna i toplinska vodljivost, metalni sjaj i kovkost (podatnost). Nadalje, metali dovođenjem toplinske i svjetlosne energije emitiraju elektrone (tzv. termička emisija i fotoelektrični efekti). Sva ta svojstva metala ne mogu se rastumačiti vrstama kemijske veze koje smo do sada upoznali, jer zahtijevaju prisutnost »slobodnih« elektrona u kristalnim rešetkama metala. Naime, lakopokretljivi elektroni prenose električnu i toplinsku energiju, apsorbiraju, a zatim emitiraju svjetlost vidljivih valnih duljina, omogućuju relativno lako deformiranje kristalne rešetke (jer nema usmjerene veze), a kada je dovedena energija veća od energije ionizacije, odnosno energije izlaženja, metal emitira elektrone.

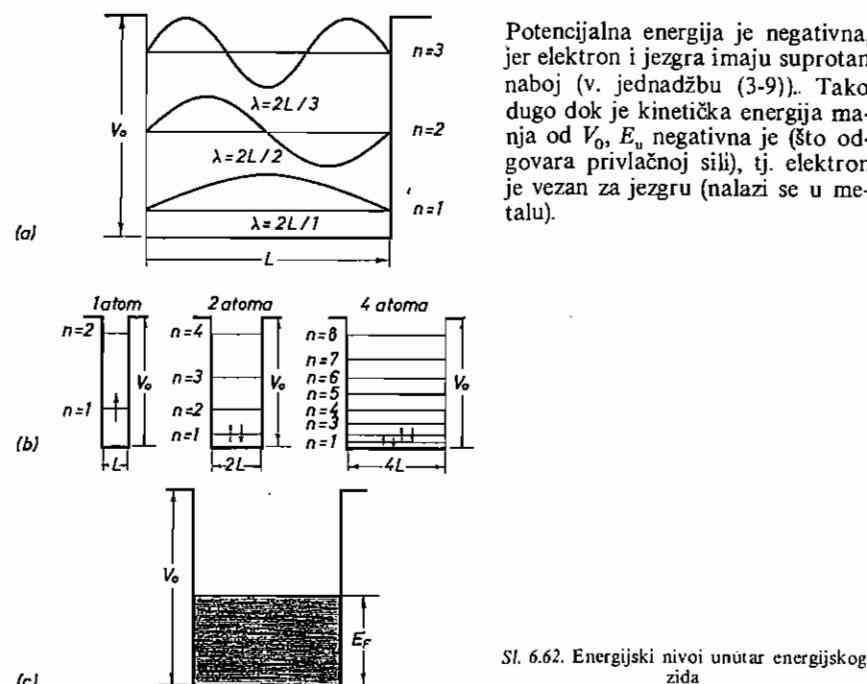
Zato je već 1900. P. DRUDE postavio *elektronsku teoriju metalne veze* prema kojоj metali sadrže stanovit broj nelokaliziranih *slobodnih elektrona*. Ti se elektroni kreću u međatomskim prostorima kristalne rešetke metala poput molekula plina i nazvani su »*elektronskim plinom*«. Kasnije (1923) H. A. LORENTZ proširio je tu teoriju pretpostavivši da metalna veza nastaje tako da atomi odbace valentne elektrone. Slobodni elektroni povezuju u kristalnoj rešetki nastale *pozitivne metalne ione*. Na sl. 6.61. shematski je prikazana razlika između ionske, kovalentne i ovako definirane metalne veze. Elektroni koji povezuju atomske jezgre prikazani su crtkom površinom.



Sl. 6.61. Shematski prikaz ionske, kovalentne i metalne veze

**6.8.1. Teorija slobodnog elektrona.** Međutim, postojanje slobodnog »elektronskog plina« u kristalnoj rešetki metala zahtijevalo bi da metali imaju velik toplinski kapacitet, jer elektroni mogu apsorbirati toplinu i dizati se na više energijske nivoje. Kako metali nemaju velik specifični toplinski kapacitet, to znači da se ne mogu svi elektroni »elektronskog plina« u metalu podići na slobodne više energijske nivoje. Zato je A. SOMMERFELD (1928) primjenom kvantne mehanike dao *teoriju slobodnog elektrona u metalu*. Prema toj teoriji nalaze se elektroni »elektronskog plina« raspoređeni u kvantnim nivoima. Popunjavanje tih energijskih nivoa dirigira, naravno, Paulijev princip zabrane, tj. svaki energijski nivo može primiti dva elektrona sa suprotnim spinovima. Elektroni imaju stalnu potencijalnu energiju ( $V_0$ ), koja je jednaka energiji ionizacije za dotični metal. Slikovito možemo to prikazati kao da se elektron nalazi unutar dubokog energijskog zida, čija je visina jednaka energiji ionizacije (sl. 6.62. a). Elektron se može kretati unutar toga energijskog zida. Ako posjeduje veću energiju od  $V_0$ , elektron izlazi iz metala. Kako je elektron »slobodan«, ima određenu kinetičku energiju i ukupna energija elektrona u metalu jednaka je zbroju potencijalne i kinetičke energije:

$$E_u = -V_0 + \frac{mv^2}{2} \quad (6-21)$$



Sl. 6.62. Energijski nivoi unutar energijskog zida

Međutim, kinetička energija »slobodnog« elektrona može imati prema kvantnoj teoriji samo određene vrijednosti. To znači da se elektron nalazi unutar energijskog zida u određenim kvantnim nivoima. Prema tome, moramo kinetičku

energiju elektrona kvantizirati uvezši u obzir njegovu valnu prirodu. Kinetičku energiju možemo izraziti ovako:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{m} \cdot \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} \quad (6-22)$$

Uvrstimo li u jednadžbu (6-22) izraz (5-20), dobijemo za kinetičku energiju elektrona unutar energijskog zida:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \quad (6-23)$$

Valna duljina ( $\lambda$ ) elektrona mora biti takva da val elektrona »pristaje« unutar energijskog zida duljine  $L$ . Kako elektron ne može proći kroz zid, amplituda vala uza zid mora biti jednaka nuli. Zbog toga su mogući unutar energijskog zida samo valovi elektrona, kako je prikazano na sl. 6.62. a, tj.:

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \quad (6-24)$$

gdje je  $n = 1, 2, 3, \dots$ , odnosno glavni kvantni broj. Uvrstimo li jednadžbu (6-24) u (6-23) dobijemo:

$$E_k = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, \quad (6-25)$$

što uvršteno u jednadžbu (6-21) konačno daje za energiju elektrona unutar energijskog zida:

$$E_u = -V_0 + \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}. \quad (6-26)$$

Kako je pretpostavljeno da je  $V_0$  konstantno, vidimo da energija kvantnih nivoa elektrona unutar energijskog zida raste s porastom kvantnog broja  $n$ , a opada s duljinom  $L$  energijskog zida.

Kako su atomi u kristalnoj rešetki metala zbijeno složeni, to se stapaju njihovi energijski zidovi. Time raste duljina  $L$  zida, a prema jednadžbi (6-26) opada energija svakog kvantnog nivoa elektrona unutar novonastalog energijskog zida. Znači, što se veći broj energijskih zidova atoma stapa, to su bliže energijski nivoi elektrona unutar novonastalog zida, kako je prikazano na sl. 6.62. b, za slučaj da atom ima 1 valentni elektron (atomi alkalijskih metala). Kako se u kristalnoj rešetki metala nalazi mnogo atoma čiji se energijski zidovi stapaju, to su energijski nivoi elektrona tako blizu da nastane *vrpca energijskih nivoa* (v. sl. 6.62. c.). Tako energijska razlika vrpce ( $V_0$ ) kod alkalijskih metala iznosi oko  $5 \cdot 10^5$  J/mol. Naime,  $V_0$  je približno jednako energiji ionizacije, koja iznosi oko 5 eV za elektron atoma alkalijskog metala (v. str. 138), što odgovara:

$$5 \text{ eV} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3 \cdot 10^{24} \text{ eV mol}^{-1}$$

$$3 \cdot 10^{24} \text{ eV mol}^{-1} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J eV}^{-1} = 4,8 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

Prema tome, u tu razliku od 5 eV mora se »ugurati«  $6 \cdot 10^{23}$  energijskih nivoa. Znači da je prosječna razlika u energiji nivoa vrpcu svega:

$$\frac{5 \text{ eV}}{6 \cdot 10^{23}} \approx 10^{-23} \text{ eV.}$$

Prema tome, potrebna je vrlo mala energija da elektroni priđu iz jednog energijskog nivoa u drugi slobodni energijski nivo unutar vrpe. To omogućuje veliku električnu i toplinsku vodljivost metala.

Kako u svakom energijskom nivou vrpe mogu biti samo po dva elektrona, to elektroni u kristalnoj rešetki metala nastoje popuniti pri sobnoj temperaturi znatno više energijske nivoe nego što odgovara termičkoj ravnoteži. Zato manje povišenje temperature ništa bitno ne mijenja i elektroni ne pridonose toplinskom kapacitetu (tj. metali imaju mali toplinski kapacitet; npr. specifični toplinski kapacitet pri sobnoj je temperaturi:  $c_p(\text{Au}) = 130 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ,  $c_p(\text{grafit}) = 720 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ,  $c_p(\text{H}_2) = 14\,300 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ). Najviši popunjeni energijski nivo u vrpcu naziva se *Fermijev nivo* (po talijanskom fizičaru E. FERMI-u). Fermijev nivo leži znatno ispod energijskog zida (v. sl. 6.62.c). Zato se elektroni koji se nalaze blizu Fermijeva nivoa  $E_F$  lako pobude apsorpcijom energije i nazivaju se *vodljivim elektronima*. Međutim, porast temperature povećava vibracije atoma, odnosno atomske jezgri, što smanjuje »slobodu« elektrona u metalu, jer se elektroni češće sukobljuju s jezgrama. Zato s porastom temperature opada električna vodljivost metala. U blizini termodinamičke nule (0 K) toliko se smanje termičke vibracije da se elektroni sparaju i nesmetano prolaze kroz kristalnu rešetku metala. Električni otpor je beskonačno malen i metal postaje *supravodič* ili *supervodič* (H. KAMERLINGH ONNES, dobitnik Nobelove nagrade 1913).

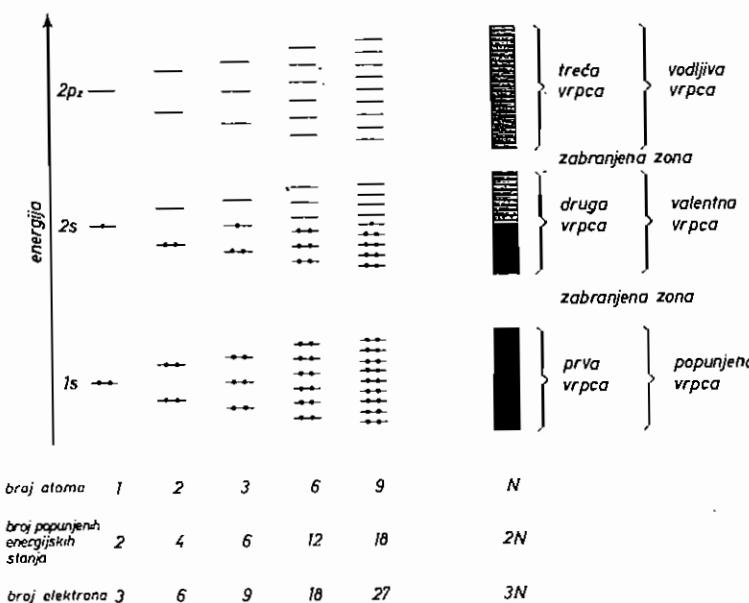
Nedavno su sintetizirani i *visokotemperaturni supravodiči* (G. BERNORZ i A. MILLER, dobitnici Nobelove nagrade 1987). Oni prelaze u supravodljivo stanje čak iznad 90 K.

**6.8.2. Teorija elektronske vrpe.** Analognе postavke teorije molekulskih orbitala primijenio je već 1928. godine F. BLOCH za tumačenje veze između atoma u kristalnoj rešetki metala. Kasnije je L. BRILLOUIN razradio te ideje i tako je nastala *teorija elektronske vrpe čvrstih tvari* (tijela).

Znamo da se prema teoriji molekulskih orbitala (v. str. 208) međusobno preklapaju slične atomske orbitale i da time nastaje isti broj molekulskih orbitala, od kojih je polovina stabilnija (energijski niža) od preklapljenih atomske orbitala, a polovina manje stabilna (energijski viša). Prema tome, u kristalnoj rešetki metala, gdje su atomi gusto složeni jedan do drugog, dolazi do preklapanja njihovih atomske orbitala i nastaju molekulске orbitale. Njihov broj ovisi o broju atoma i o broju atomske orbitala u atomu (v. str. 242. i sl. 6.39), ako se u kristalnoj rešetki nalazi  $N$  atoma s jednom orbitalom u atomu, nastaje  $N$  molekulskih orbitala. Znači da  $N$  atoma sa  $z$  atomske orbitala u atomu daje  $zN$  molekulskih orbitala. Svaka od tih molekulskih orbitala može primiti po dva elektrona sa suprotnim spinovima, te  $N$  orbitala može primiti  $2N$  elektrona, a  $zN$  orbitala  $2zN$  elektrona. Dakle, s-orbitale određenog kvantnog nivoa ( $z = 1$ ) daju  $N$  molekulskih orbitala, koje mogu primiti  $2N$  elektrona. Analogno p-orbitale određenoga kvantnog nivoa ( $z = 3$ ) daju  $3N$  molekulskih orbitala, koje mogu primiti  $6N$  elektrona. Nadalje, d-orbitale određenoga kvantnog nivoa ( $z = 5$ ) daju  $5N$

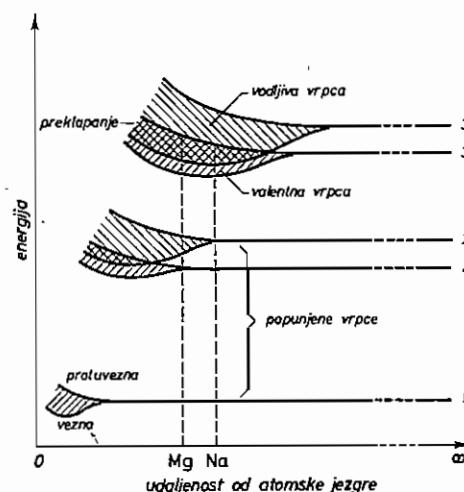
## 6.8. Veza između atoma u kristalnoj rešetki metala

molekulskih orbitala, koje mogu primiti  $10N$  elektrona itd. Uzmimo kao primjer metal litij s najjednostavnijom elektronskom konfiguracijom atoma:  $1s^2 2s^1$ . Na sl. 6.63. prikazano je nastajanje energijskih nivoa, odnosno molekulskih orbitala preklapanjem atomske orbitala rastućeg broja litijevih atoma. Vidimo da s porastom broja atoma raste broj molekulskih orbitala i da se smanjuje razlika u energiji između uzastopnih energijskih nivoa. Tako iz pojedinih vrsta atomske orbitala nastaju tzv. *elektronske vrpe*. Kako se u kristalnoj rešetki metala nalazi veoma mnogo atoma, to nastaje izvanredno velik broj molekulskih orbitala unutar određene elektronske vrpe, koje se veoma malo razlikuju u energiji. Elektronske vrpe obično su međusobno odijeljene tzv. *zabranjenim zonama*. Zabranjene zone ne sadrže dopuštene energijske nivoe i elektroni ne mogu postojati u toj zoni. Energija zabranjene zone tolika je da prieći slobodan prijelaz elektrona iz energijski niže vrpe u energijski višu. Iz sl. 6.63. vidimo da je



Sl. 6.63. Shematski prikaz nastajanja elektronskih vrpe u metalnom litiju

prva vrpa u litiju potpuno popunjena elektronima, a druga je vrpa popunjena samo do polovice. Zbog toga mogu visokoenergijski elektroni (elektroni Fermijeva nivoa, v. str. 280) druge vrpe primanjem energije lako prelaziti u slobodne energijske nivoe druge i treće vrpe, na čemu se osniva električna i toplinska vodljivost litija. Djelomično popunjena vrpa sadrži valentne elektrone i naziva se *valentnom vrpcem*. Prazna vrpa naziva se *vodljivom vrpcem* ili *Blochovim orbitalama*. Elektroni potpuno popunjene vrpe ne mogu sudjelovati u električnoj vodljivosti jer nemaju slobodne energijske nivoce, a zabranjena zona prieći im prijelaz u višu vrpu. Znači da metale karakteriziraju elektronske vrpe koje nisu potpuno popunjene.



Sl. 6.64. Shematski prikaz energije prvih pet elektronskih vrpce (u metalnom magneziju i natriju) kao funkcije razmaka jezgara (v. sl. 6.5) i preklapanja valentne i vodljive vrpce

Širina elektronske vrpce ovisi o količini preklapanja atomskih orbitala koje stvaraju vrpcu molekulskih orbitala. Znamo (v. str. 155) da se višeenergijske orbitale prostiru dalje od atomske jezgre nego nižeenergijske. Zbog toga se višeenergijske orbitale ( $n = 2, 3$  itd.) jače preklapaju, elektronske vrpce se time šire, a zabranjene zone se suzuju (v. sl. 6.64). Tako može doći do *preklapanja valentne i vodljivih elektronskih vrpce* (v. sl. 6.64) što omogućuje elektronima još veću slobodu kretanja pod utjecajem električnog polja (veća električna vodljivost metala). Time se tumači velika vodljivost natrija i uopće vodljivost zemnoalkalijskih metala, npr. magnezija. Naime, atom natrija ima elektronsku konfiguraciju  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  a magnezija  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Kako je valentna vrpca (nastala iz  $3s$ -orbitala) preklapljena s vodljivom vrpcom (nastalom iz  $3p$ -orbitala) u području međuatomske udaljenosti u metalnom magneziju i natriju (v. sl. 6.64), mogu se valentni elektroni (Fermijeva nivoa) lako kretati u vodljivu vrpco.

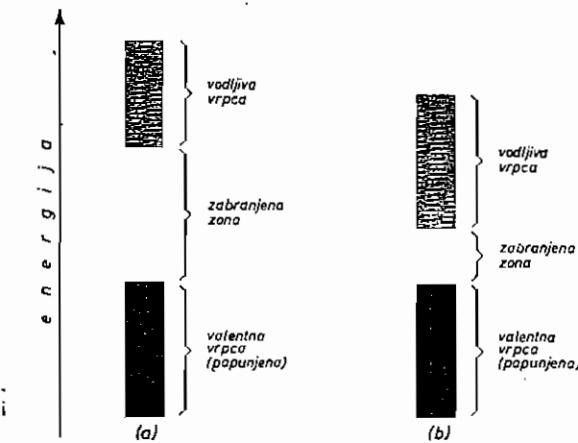
Vidimo da je preklapanje valentne i vodljive vrpce vrlo važno za metalni karakter tvari. Preklapanje orbitala to je jače što je manja međuatomska udaljenost u kristalnoj rešetki. Zato oblici tvari istog elementarnog sastava (alotropske modifikacije, v. str. 301), koji imaju veću gustoću, imaju manju međuatomsku udaljenost, a time i zraženiji metalni karakter. Lijep primjer imamo u sivom i bijelom kositru ( $\text{Sn}(\text{c})$ ). Sivi kositar ima manju gustoću ( $5,75 \text{ g/cm}^3$ ) i nemetal je, a bijeli kositar ima veću gustoću ( $7,28 \text{ g/cm}^3$ ) i metal je. Sve veća mogućnost preklapanja orbitala, zbog toga njihova protezanja u prostor prema rastu glavnoga kvantnog broja (v. sl. 6.64), razlog je da raste metalni karakter elemenata odozgo prema dolje u skupini periodnog sistema.

**6.8.3. Izolatori i poluvodiči.** Znamo da postoje i takve čvrste tvari koje izvanredno slabo vode električnu struju. To su *izolatori*. Dobar izolator ima električnu vodljivost samo oko  $10^{-24}$  od vodljivosti najboljeg vodiča — srebra. Znači, u izolatoru ne dolazi do toka elektrona pod utjecajem električnog polja. Međutim, pod utjecajem jakog električnog polja dolazi ipak u izolatoru do sta-

novitog medusobnog pomaka atomskih jezgara i elektrona, tj. induciraju se dipoli (proces polarizacije).

Uzmemo li u obzir dosad prikazanu teoriju metalne veze — teoriju elektronske vrpce čvrstih tvari — možemo kazati da i izolatori imaju praznu vodljivu vrpcu, ali je ona odijeljena od potpuno popunjene valentne vrpce vrlo velikom zabranjenom zonom (v. sl. 6.65.a). Znači da se elektroni ne mogu lako promaknuti iz valentne u vodljivu vrpco. Kao primjer izolatora možemo navesti dijamant ( $\text{C}(\text{c})$ ). Nađeno je da mu zabranjena zona iznosi oko  $7 \text{ eV}$  (dakle oko  $650 \text{ kJ/mol}$ ).

Nekc čvrste tvari, npr. *kristalizirani silicij i germanij*, imaju malu električnu vodljivost pri nižim temperaturama (specifični otpor  $\text{Ge}(\text{c})$  je oko  $50 \Omega \cdot \text{cm}$ ), koja, međutim, znatno poraste s porastom temperature. Takve tvari nazivamo *poluvodičima*. Poluvodiči kao i izolatori imaju praznu vodljivu vrpco, ali je ona odijeljena od potpuno popunjene valentne vrpce znatno užom zabranjenom zonom (v. sl. 6.65.b). Tako zabranjene zone za germanij i silicij iznose  $0,72$ , odnosno  $1,1 \text{ eV}$ . Zbog toga je toplinska energija, koju imaju elektroni na sobnoj temperaturi (oko  $300 \text{ K}$ ) premalena (oko  $0,03 \text{ eV}$ , jer je  $E = k \cdot T = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K} \cdot 6,3 \cdot 10^{18} \text{ eV/J} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ ) da im omogući prijelaz

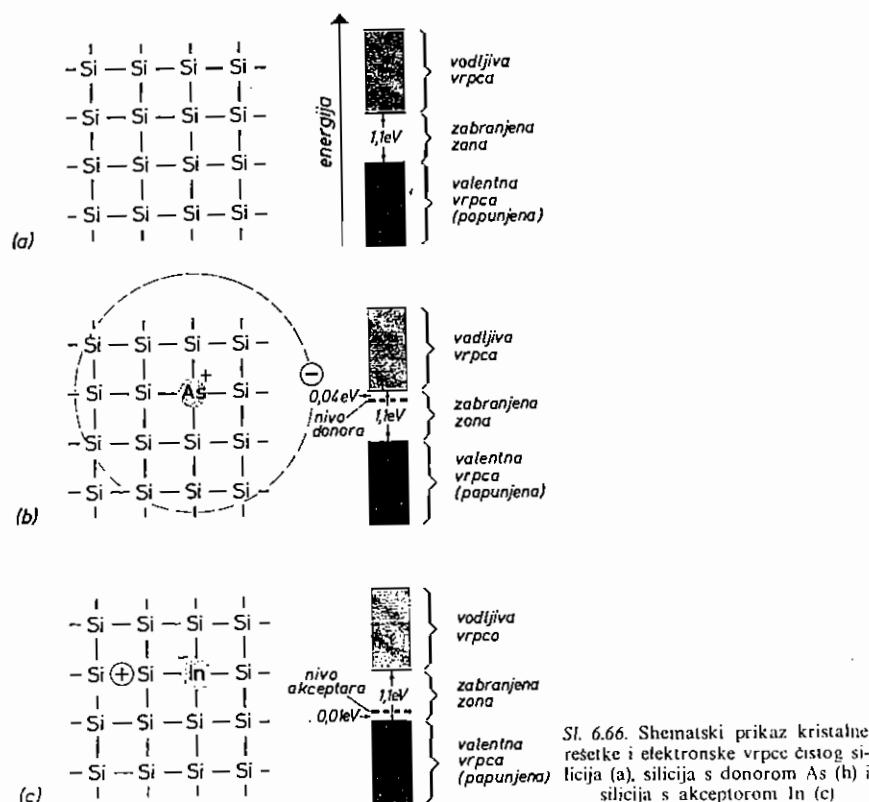


Sl. 6.65. Shematski prikaz elektronskih vrpce u izolatoru (a) i unutarnjem poluvodiču (b)

preko zabranjene zone u vodljivu vrpco. Zato germanij i silicij vrlo slabo vode električnu struju, jer vrlo malo elektrona na toj temperaturi ima toliku energiju da može prijeći zabranjenu zonu. No, s porastom temperature raste toplinska energija elektrona, i sve ih više preko zabranjene zone prelazi iz valentne vrpce u vodljivu vrpco. Tako s porastom temperature raste električna vodljivost poluvodiča. Kako se s porastom temperature prazne energijski nivoi u valentnoj vrpci, to u ispraznjene nivo pridolaze elektroni iz nižih popunjениh nivoa valentne vrpce. I taj proces pridonosi povećanju vodljivosti poluvodiča s porastom temperature. Kako se takvim procesom praznjenja nivoa stvaraju šupljine, to se kod ovih vrsta električne vodljivosti govori o *putovanju šupljina*. Šupljine putuju u suprotnom pravcu gibanja elektrona. Naravno da se elektroni mogu i drugom vrstom energije podražiti da prijeđu zabranjenu zonu. Ako se to učini fotonima dovoljne energije, naziva se takva električna vodljivost *fotovodljivošću*.

Poluvodiči koji se sastoje od iste vrste atoma (npr. germanija ili silicija) i čija vodljivost ovisi o elektronima koji svojom toplinskom energijom prelaze preko zabranjene zone nazivaju se *unutrašnjim poluvodičima* (engl. intrinsic semiconductors). No, postoje i poluvodiči kojih vodljivost ovisi o maloj količini stranih atoma prisutnih u kristalnoj rešetki. Takvi se poluvodiči nazivaju *vanjskim poluvodičima* (engl. extrinsic semiconductors) ili *poluvodičima s nečistoćom* (engl. impurity semiconductors). Koncentracija »nečistoće« vrlo je mala, jedan dio na milijun. Kao atomi nečistoće u germaniju ili siliciju obično služe atomi jednog od elemenata 15. (VB) skupine (P ili As ili Sb) ili 13. (IIIB) skupine periodnog sustava (B ili Al ili Ga ili In). Atomi tih elemenata zamjenjuju u kristalnoj rešetki neke atome germanija ili silicija, a da se pri tom ne mijenja kristalna rešetka. Međutim, električna vodljivost poluvodiča znatno poraste (oko 50 puta). Porast električne vodljivosti poluvodiča prisutnošću atoma nečistoće tumači teorija elektronske vrpce na slijedeći način.

Na sl. 6.66. (a) shematski su prikazani atomi silicija u kristalnoj rešetki čistog silicija kao i odgovarajući dijagram energijskih vrpca. Kako je elektronska konfiguracija silicijeva atoma  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , to su sva četiri valentna elektrona angažirana u vezi i svi su energijski nivoi valentne vrpce popunjeni. Popunjena

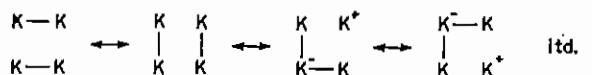


#### 6.8. Veza između atoma u kristalnoj rešetki metala

valentna vrpca odijeljena je uskom (svega 1,1 eV) zabranjenom zonom od vodljive vrpce. Zamijeni li se jedan atom silicija atomom Vb skupine, npr. atomom arsena, koji ima u vanjskoj elektronskoj ljusci ( $4s^2 4p^3$ ) jedan valentni elektron više od silicija, preostaje arsenu u vezi s četiri susjedna silicijeva atoma jedan slobodan elektron. Na taj način možemo promatrati arsenov atom kao pozitivno nabijen s obzirom na silicijev atom i oko tog pozitivno nabijenog arsenova atoma kruži njegov slobodan elektron u kristalnoj rešetki silicija (v. sl. 6.66.b). Kako se ovaj elektron nalazi na velikoj udaljenosti od jezgre, slabo je vezan za jezgru arsenova atoma pa je potrebna mala energija da se oslobodi jezgre i da prijeđe u vodljivu vrpcu kristalne rešetke silicija. Time je arsenov atom postao *donor elektrona*, odnosno *donorska nečistoća*, a silicij je postao *n-tip poluvodič* (tj. negativan tip zbog viška elektrona donorskog atoma). Energijski nivo danog elektrona, tzv. *nivo donora* viši je od valentne vrpce poluvodiča, ali leži nešto niže od vodljive vrpce. Za promatrani slučaj nivo donora samo je 0,04 eV ispod vodljive vrpce. Zbog toga poluvodič s nečistoćom ima znatno veću vodljivost od unutarnjeg poluvodiča. Kako su donorski atomi lokalizirani na pojedinim mjestima u kristalnoj rešetki, naravno da su i energijski nivoi donora donekle lokalizirani i — za razliku od elektronskih vrpca — ne pripadaju cijeloj kristalnoj rešetki (zato je donorski nivo prikazan na sl. 6.66. b isprekidanim crtom).

Drugi slučaj mehanizma povećanje električne vodljivosti imamo kod poluvodiča kada je nečistoća element 13. (IIIB) skupine periodnog sistema. Uzmimo kao primjer nečistoće u kristalnoj rešetki silicija indijev atom (sl. 6.66. c). Indijev atom ima u vanjskoj elektronskoj ljusci ( $5s^2 5p^1$ ) jedan valentni elektron manje od silicija i jedna od atomske orbitala je prazna. Zato se indijev atom može povezati s četiri susjedna silicijeva atoma na taj način da stvara tri veze angažiranjem svoja tri elektrona, a četvrta veza nastaje prijelazom jednog elektrona sa silicijevog atoma u praznu orbitalu indijeva atoma. Time postaje indijev atom negativno nabijen, a silicijev atom pozitivno nabijen (v. sl. 6.66. c). Gubitkom valentnog elektrona iz valentne vrpce silicija nastaju u valentnoj vrpci pozitivne »šupljine«, odnosno slobodni energijski nivoi. To omogućuje valentnim elektronima da pod utjecajem vanjskog električnog polja prelaze u šupljine (oslobodene energijske nivoi), čime znatno poraste električna vodljivost poluvodiča. Možemo kazati da se električna vodljivost u ovom slučaju temelji na putovanju pozitivnih šupljina u suprotnom smjeru gibanja elektrona pod utjecajem vanjskog električnog polja. Naime, u odsutnosti vanjskog električnog polja možemo smatrati da pozitivna šupljina kruži oko negativno nabijenog indijeva atoma (analognog kao elektron oko pozitivno nabijenog arsenovog atoma u n-tipu poluvodiča). Zato se ova vrsta poluvodiča naziva *p-tip poluvodiča*. Kako je indijev atom (analognog i ostalim atomi 13. (IIIB) skupine) primio elektron od silicijeva atoma, naziva se *akceptorom elektrona*, odnosno *akceptorskom nečistoćom*. Energijski nivo akceptorskog atoma nešto je viši od nivoa popunjene valentne vrpce poluvodiča i iznosi za promatrani slučaj, samo 0,01 eV (v. sl. 6.66.c). Naravno da zbog toga mogu elektroni iz valentne vrpce lako prijeći u energijski nivo akceptora. Čime nastaju slobodni nivoi u valentnoj vrpci, koji omogućuju povećanu vodljivost poluvodiča *p*-tipa.

**6.8.4. Primjena teorije valentne veze.** Vidjeli smo da teorija valentne veze tumači postojanje delokaliziranih elektrona u vezi s rezonancijom ili mezomerijom (v. str. 248). Zato je 1938. dao L. PAULING tzv. *rezonantnu teoriju metalne veze*. Prema toj teoriji postoji između metalnog atoma i njegovih susjeda u kristalnoj rešetki delokalizirana kovalentna veza, koja rezonira između njih, odnosno između velikog broja struktura, npr.:

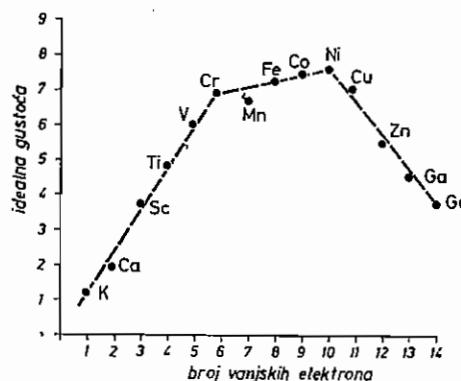


Ovu vrstu rezonancije, kod koje dolazi do prenošenja elektrona oko atoma, nazvao je Pauling srednjom rezonancijom (engl. pivotal resonance). Iz prikazanih rezonantnih struktura vidimo da metalna veza ima karakteristike kovalentne i ioničke veze, pa je možemo smatrati mezonernom s njima.

Promotrimo sada pobliže stvaranje metalne veze s gledišta Paulingove teorije. Uzmimo kao primjer metale elemenata prve duge periode (4. perioda), koja počinje s kalijem. Atomi kalija drže se u kristalnoj rešetki jednom kovalentnom vezom, koja rezonira između susjednih atoma, jer kalij ima samo jedan elektron izvan kompletnog argonovog elektronskog ljuške. Prema tome je veza između svakoga pojedinog kalijeva atoma i svakog njegova susjeda samo dio jednostrukih kovalentnih veza. Mala gustoća, tvrdoća i nisko talište kalija u skladu su s takvom slabom međuatomskom vezom.

Slijedeći atom kalcija ima dva valentna elektrona i može stvoriti dvije veze sa svojim susjednim atomima u kristalnoj rešetki. Kako sada dvije veze rezoniraju između susjednih kalcijevih atoma, to je očito veza između njih dvostruko tako jaka kao kod kalija. To se očituje u porastu gustoće, tvrdoće i tališta.

Iza kalcija slijedi skandij s tri valentna elektrona, te je analogno spomenutom veza između skandijevih atoma u kristalnoj rešetki trostruko tako jaka kao kod kalija. Idemo li, zatim, dalje nadesno u periodi, slično je veza između atoma titana četiri puta jača nego kod kalija, vanadija pet puta i kroma šest puta. Taj porast jakosti metalne veze vrlo dobro se podudara s povećanjem gustoće, tvrdoće i tališta (v. sl. 6.67). Međutim, iza kroma taj se porast u gustoći, tvrdoći i talištu ne nastavlja, već su ta svojstva kod mangana, željeza, kobalta i nikla približno ista kao kod kroma. Štoviše, kod daljnjih elementarnih tvari, bakra, cinka, galija i germanija, postupno opadaju ta fizička svojstva.



Sl. 6.67. Idealna gustoća kao funkcija broja vanjskih elektrona

Premda tome, mora se pretpostaviti da u gornjem redu elemenata od kalija do germanija sudjeluje u metalnoj vezi najviše šest elektrona. Osim toga možemo valenciju metalnih atoma, tzv. metalnu valenciju, definirati kao broj elektrona koji čine vezu u metalu. Odatle je metalna valencija kalija 1, kalcija 2, skandija 3, titana 4, vanadija 5 i kroma 6. S obzirom na navedena svojstva ostalih elemenata u nizu, imaju mangan, željezo, kobalt i nikl također metalnu valenciju 6 kao i krom, dok dalje nadesno u tom nizu valencija mora opadati i jednaka je kod bakra 5, cinka 4, galija 3 i germanija 2.

Tako definiranu metalnu valenciju Paulingova teorija tumači postojanjem tzv. nezauzetih metalnih orbitala. Naime, u navedenom nizu elemenata 4. perioda njihovim vanjskim elektronima stoji na raspolažanju 9 orbitala: pet 3d-orbitala, jedna 4s-orbitala i tri 4p-orbitala. Svaka od tih 9 orbitala može se popuniti slobodnim elektronskim parom koji ne sudjeluje u vezi, ili jednim valentnim ele-

atom	metalna valencija
K	1
Ca	2
Sc	3
Ti	4
V	5
Cr	6
Mn	6
Fe	6
Co	6
Ni	6
Cu	5
Zn	4
Ga	3
Ge	2

Sl. 6.68. Elektronske konfiguracije atoma u kristalnoj rešetki metala

tronom, ili konačno jednim tzv. magnetskim elektronom (kod feromagnetskih metala) koji ne sudjeluje u vezi. Međutim, Pauling uzima da od tih 9 orbitala jedna mora biti slobodna, tj. metalna orbitala. Ona omogućuje metalnom atomu primanje elektrona srednjom rezonancijom, npr. kod atoma  $\text{K}^-$  u rezonantnoj strukturi:



Prikažemo li sada shematski tih 9 orbitala, među kojima je jedna slobodna metalna orbitala, kako je vidljivo na sl. 6.68, popunjavanjem preostalih 8 orbitala vanjskim elektronima spomenutih atoma lako dobijemo broj metalnih valencija svakoga pojedinog atoma. Naravno da pri tom moramo uzeti u obzir da je maksimalna metalna valencija 6. Prema tome, za 6 valentnih elektrona mora biti sedam hibridnih orbitala, od kojih je jedna neokupirana metalna orbitala. Zbog toga Pauling uzima da metalna veza nastaje s-p, odnosno d-s-p-hibridizacijom, tj. kod valencije 6 d<sup>3</sup>p<sup>3</sup>-hibridizacijom, a svi ostali elektroni iznad 6, koji ne sudjeluju u vezi, popunjavaju ostale orbite.

Paulingova teorija metalne veze tumači, dakle, električnu vodljivost metala prisutnošću neokupirane metalne orbitala, koja omogućuje prijenos elektrona s atoma na atom. Prema tome, nemetalni su tvari, čiji atomi ne raspolažu energijski niskom neokupiranom metalnom orbitalom. To su, dakle, atomi elemenata sasvim nadesno, odnosno pri vrhu periodnog sistema.

## 6.9. VELIČINA ATOMA I IONA

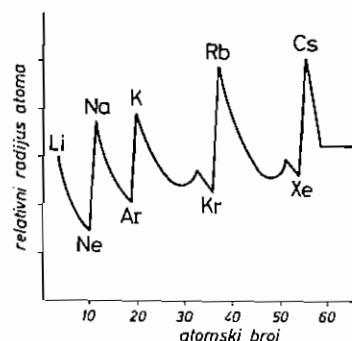
U određenoj periodi periodnog sustava je kvantno stanje elektrona u atomu (određeno glavnim kvantnim brojem) konstantno. No dok je uzduž periode kvantno stanje elektrona konstantno, naboј jezgre, odnosno njezin efektivni naboј (v. str. 186) postupno raste. Na primjer, za elemente druge periode dobijemo primjenom Slaterovih pravila (v. str. 187) ove vrijednosti za efektivni naboјni broj jezgre ( $Z^*$ ):

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$Z^*$ : 1,3	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85.

Zbog toga dolazi do kontrakcije elektronskog oblaka i veličina atoma postupno pada. Međutim, s novom periodom počinje se popunjavati novo kvantno stanje, a efektivni naboјni broj jezgre tek vrlo malo raste od jedne do druge periode, npr. za elemente 1. skupine:

Li	Na	K	Rb	Cs
$Z^*$ : 1,3	2,2	2,2	2,2	2,2

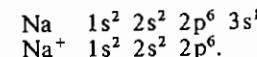
To dovodi do naglog povećanja atoma. Prema tome, veličina atoma opada slijeva nadesno u periodi, a maksimalna je na početku svake periode. Drugim riječima, radijusi atoma periodički se mijenjaju s porastom atomskog broja, kako je prikazano na sl. 6.69.



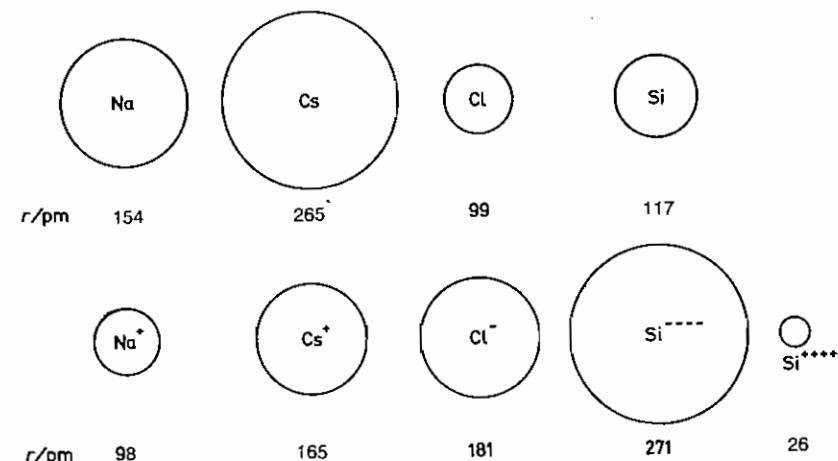
Sl. 6.69. Veličina atoma kao periodička funkcija atomskog broja

## 6.9. Veličina atoma i iona

Da vidimo sada kakav odnos postoji između veličina atoma i njihovih iona. Uzmimo kao primjer natrijev atom i natrijev pozitivni ion, tj. natrijev atom bez valentnog elektrona. Njihove su elektronske konfiguracije:

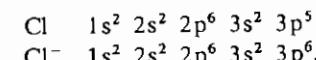


Vidimo da atom Na ima tri elektronske ljske, a ion Na<sup>+</sup> ima samo dvije. Osim toga, zbog smanjenoga negativnog naboјa elektronskog oblaka poraste efektivni pozitivni naboј jezgre pa dolazi do kontrakcije elektronskog oblaka ovakvoga pozitivnog iona. Očito je, dakle, pozitivni ion manji od odgovarajućeg atoma: radijus iona Na<sup>+</sup> je 98 pm, a radijus atoma Na 154 pm. Njihove relativne veličine dane su na sl. 6.70.



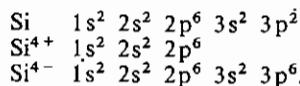
Sl. 6.70. Relativne veličine nekih atoma i njima odgovarajućih iona

Drugačije je, međutim, kod negativnih iona. Uzmimo kao primjer atom klor i negativni ion klor, tj. klorov atom s jednim elektronom više. Njihove su elektronske konfiguracije:



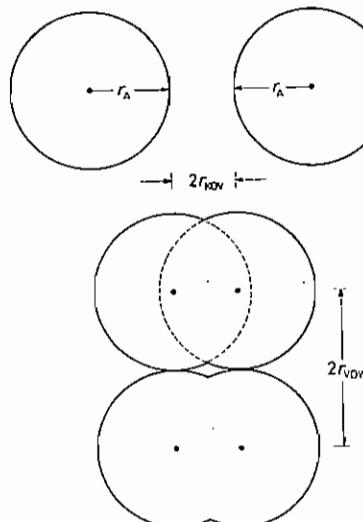
Vidimo da oba imaju isti broj elektronskih ljski. Kako je i naboј jezgre ostao isti, a u 3p-orbitalu je došao još 1 elektron kod iona Cl<sup>-</sup>, to je smanjen efektivni naboј jezgre, što dovodi do ekspanzije elektronskog oblaka negativnog iona. Prema tome je negativni ion veći od odgovarajućeg atoma: radijus iona Cl<sup>-</sup> je 181 pm a radijus atoma Cl 99 pm. Njihove relativne veličine vide se iz sl. 6.70.

Iz toga slijedi da je negativni ion nekog elementa znatno veći od pozitivnog iona tog istog elementa. Uzmimo kao primjer silicijev atom, ion  $\text{Si}^{4+}$  i ion  $\text{Si}^{4-}$ . Njihove su elektronske konfiguracije:



Zbog znatnog porasta efektivnog naboja jezgre (gubitkom 4 elektrona) dolazi do velike kontrakcije elektronskog oblaka dviju elektronskih ljski kod iona  $\text{Si}^{4+}$ . Obratno, zbog znatnog pada efektivnog naboja jezgre (primanjem 4 elektrona) dolazi do ekspanzije elektronskog oblaka triju elektronskih ljski kod iona  $\text{Si}^{4-}$ . Zato je ion  $\text{Si}^{4-}$  mnogo veći od iona  $\text{Si}^{4+}$ , što se vrlo dobro vidi iz sl. 6.70. u kojoj su prikazane njihove relativne veličine.

Naravno da je nemoguće izolirati pojedini atom iz ispitivane tvari i izmjeriti mu radijus. Moguće je samo vec spomenutim metodama, pomoću difrakcije rendgenskih zraka i elektronskih zraka (kao i iz molekulskih spektara, str. 336), odrediti iz međuatomske udaljenosti kovalentni radijus atoma bilo u njegovoj elementarnoj tvari bilo u njegovu kovalentnom spoju. Kovalentni radijus atoma jednak je polovici međuatomske udaljenosti u molekuli elementarne tvari, tj. polovici duljine kovalentne veze (v. sl. 6.71). Odnosi li se na jednostruku vezu najčešće se navodi kao »radijus atoma«. Radijus atoma u kristalnoj strukturi metala naziva se metalnim radijusom.



Sl. 6.71. Kovalentni i van der Waalsov radijus

Uz ionski i kovalentni radijus valja spomenuti i van der Waalsov radijus atoma. On predstavlja polovicu međuatomske udaljenosti dva istovrsna atoma, koji su u dodiru (u tekućini ili u kristalnoj rešetki), ali nisu međusobno povzani niti kovalentno niti ionskom vezom već vrlo slabom van der Waalsovom vezom (v. sl. 6.71). Međuatomska udaljenost određena je u ovom slu-

## 6.9. Veličina atoma i iona

čaju ravnotežnim stanjem između odbojne sile elektronskih oblaka atoma i privlačne van der Waalsove sile. Zbog toga su van der Waalovi radijusi atoma znatno veći od odgovarajućih kovalentnih radijusa. Tako je van der Waalsov radijus klorova atoma 180 pm, dok je kovalentni radijus svega 99 pm. Radi toga je i vrlo mala razlika između ionskog radijusa negativnog iona i njemu odgovarajućeg van der Waalsova radijusa. Van der Waalovi radijusi isto kao i kovalentni radijusi atoma opadaju slijeva nadesno u periodnom sistemu (sl. 6.69).

Tako je, na primjer, međuatomska udaljenost u molekuli vodika,  $\text{H}_2$ , 74 pm, te je kovalentni radijus vodikova atoma  $74 \text{ pm}/2 = 37 \text{ pm}$ . Analogno je međuatomska udaljenost u kristalnoj rešetki ugljika (dijamanta) 154 pm, pa je kovalentni radijus ugljikova atoma  $154 \text{ pm}/2 = 77 \text{ pm}$ . Nadalje je međuatomska udaljenost u molekuli fluorova,  $\text{F}_2$ , 128 pm, što odgovara kovalentnom radijusu fluorova atoma od  $128 \text{ pm}/2 = 64 \text{ pm}$ . Na temelju ovih vrijednosti mogli bi zaključiti prema pravilu aditivnosti kovalentnih radijusa da je udaljenost između vodikova i ugljikova atoma u molekuli metana,  $\text{CH}_4$ , tj. duljina kovalentne veze C–H

$$r(\text{CH}) = 77 \text{ pm} + 37 \text{ pm} = 114 \text{ pm},$$

dok je eksperimentalno određena 109 pm. Računom dobijemo da je udaljenost između vodikova i fluorova atoma u molekuli HF

$$r(\text{HF}) = 37 \text{ pm} + 64 \text{ pm} = 101 \text{ pm},$$

a eksperimentalno određena samo je 92 pm. Vidimo da je eksperimentalno određena duljina kovalentne veze to manja od izračunate što je razlika u elektronegativnosti spojenih atoma veća. To je i razumljivo uzmememo li u obzir da duljina kovalentne veze ovisi o veličini preklapanja atomskega orbitala spojenih atoma. Što je veća razlika u elektronegativnosti, to je elektronski oblak atoma manje elektronegativnosti bliži atomu veće elektronegativnosti (jače preklapanje orbitala) i to je više narušena aditivnost kovalentnih radijusa.

Nadalje treba naglasiti da kovalentni radijus određenog atoma ovisi o jakosti veze, jer je međuatomska udaljenost u molekuli to manja što je veza čvršća. Jakost veze ovisi o tome je li jednostruka, dvostruka ili trostruka, ali i o vrsti hibridizacije (tj. položaju u prostoru). Tako je radijus ugljikova atoma u jednostrukoj vezi 77 pm, u dvostrukoj vezi 67 pm i u trostrukoj vezi 60 pm. Prema tome je odnos kovalentnog radijusa određenog atoma u jednostrukoj, dvostrukoj i trostrukoj vezi približno 1:0,9:0,8.

Isto tako možemo difrakcijom rendgenskih zraka na ionskim kristalima (kristalima ionskih spojeva) odrediti ionske radijuse. Ionski radijus ovisi o koordinacijskom broju, tj. o broju iona koji okružuju datični ion. Što je koordinacijski broj veći, ionski radijus je veći. Oni stoje u ovom odnosu:

koordinacijski broj	4	6	8
relativni ionski radijus	0,95 : 1,00 : 1,03		

Pokazat ćemo primjerom kako se izračunavaju ionski radijusi ( $r_+$  i  $r_-$ ) iz međuionske udaljenosti ( $d = r_+ + r_-$ ), koju jedino i možemo odrediti strukturnom analizom ionskoga kristala. Naime, strukturnom analizom ne možemo odrediti gdje

završava kation a gdje anion, pogotovo ako uzmemo u obzir da dolazi i do djelomičnog preklapanja elektronskih oblaka u kristalnoj strukturi. L. PAULING je dao teorijsku metodu za podjelu međuionske udaljenosti ( $d = r_+ + r_-$ ) na ionske radijuse ( $r_+$  i  $r_-$ ). On pretpostavlja da veličina iona ovisi o raspodjeli vanjskih elektrona, odnosno da je obrnuto proporcionalna efektivnom naboju jezgre. Dakle, radius iona ( $r_{\pm}$ ) obrnuto je proporcionalan efektivnom nabojskom broju jezgre ( $Z^*$ ):

$$r_{\pm} = \frac{C_n}{Z^*}, \quad (6-27)$$

gdje je  $C_n$  konstanta koja ovisi o kvantnom broju ( $n$ ) vanjskih elektrona. Efektivni nabojni broj jezgre  $Z^*$  možemo jednostavno izračunati iz Slaterovih pravila (v. str. 187).

Uzmimo kao primjer ionski spoj KCl koji kristalizira u kristalnoj strukturi natrij-klorida (v. str. 294). Međuionska udaljenost je  $d = 314$  pm:

$$d = r_{K^+} + r_{Cl^-} = 314 \text{ pm}. \quad (1)$$

Ioni  $K^+$  i  $Cl^-$  su izolektronski s elektronskom konfiguracijom  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Primjenom Slaterovih pravila dobijemo za konstantu zasjenjenja ( $S$ ) i odgovarajuće efektivne naboje jezgara ( $Z_{K^+}^*$  i  $Z_{Cl^-}^*$ ):

$$S = (2 \cdot 1,00) + (8 \cdot 0,85) + (8 \cdot 0,35) = 11,60$$

$$Z_{K^+}^* = Z_{K^+} - S = 19 - 11,60 = 7,40$$

$$Z_{Cl^-}^* = Z_{Cl^-} - S = 17 - 11,60 = 5,40.$$

Vidimo da se kod ovakvog izračunavanja konstante zasjenjenja uzimaju u obzir svi elektroni u posljednjoj ljusci (osam), a ne jedan elektron manje kako bismo očekivali prema Slaterovim pravilima. Razlog je taj što se u ovom slučaju dobiju vrijednosti efektivnih naboja jezgara koje se podudaraju s onima koje je na drugi način izračunao Pauling. Uvedemo li izračunate efektivne naboje jezgara u jednadžbu (6-27), dobijemo:

$$r_{K^+} = \frac{C_n}{7,40} \quad (2)$$

$$r_{Cl^-} = \frac{C_n}{5,40}. \quad (3)$$

Iz jednadžbi (1), (2) i (3) proizlazi:

$$\frac{C_n}{7,40} + \frac{C_n}{5,40} = 314 \text{ pm},$$

pa je

$$C_n = 981 \text{ pm}.$$

## 6.9. Veličina atoma i iona

Uvrstimo li tu vrijednost u jednadžbe (2) i (3), dobijemo vrijednosti za radijuse iona  $K^+$  i  $Cl^-$ :

$$r_{K^+} = 133 \text{ pm}$$

$$r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}.$$

Za višeivalentne ione (npr.  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$  itd.) ta metoda daje veće vrijednosti za ionske radijuse nego što su stvari *kristalni ionski radijusi* ( $r_c$ ). Zato Pauling naziva ionske radijuse koji su izračunati gornjom metodom *univalentnim ionskim radijusima* ( $r_u$ ). Da se dobije kristalni ionski radius, potrebno je univalentni radius korigirati za efekt kompresije kojeg su podvrgnuti višeivalentni ioni u kristalnoj rešetki (v. str. 195). Zato Pauling uzima da je korekcijski faktor funkcija Bornova eksponenta  $n$  (v. str. 195), koji iznosi za elektronske konfiguracije: He 5, Ne 7, Ar 9, Kr 10 i Xe 12. Uzme li se u obzir korekcijski faktor vrijedi

$$r_c = r_u z^{-2/(n-1)}, \quad (6-28)$$

gdje je  $z$  naboј višeivalentnog iona. Na primjer, za ione  $Al^{3+}$  i  $O^{2-}$  univalentni su radijusi: 72 pm i 176 pm. Iz jednadžbe (6-28) slijedi da su odgovarajući kristalni radijusi:

$$(r_c)_{Al^{3+}} = 72 \text{ pm} \cdot 3^{-2/(7-1)} = 50 \text{ pm}$$

$$(r_c)_{O^{2-}} = 176 \text{ pm} \cdot 3^{-2/(7-1)} = 140 \text{ pm}.$$

Mnoga svojstva tvari mogu se rastumačiti veličinom atoma i iona. Kako radius opada s porastom naboja uzduž periode, a raste prema dolje u skupini, to se nalaze na dijagonalnom položaju u periodnom sistemu ioni s približno istim radijusima. To je tzv. *Goldschmidtov dijagonalni odnos*. Imamo, npr., dijagonalne parove: beryl i aluminij ( $Bc^{2+}$  34 pm i  $Al^{3+}$  57 pm), litij i magnezij ( $Li^+$  78 pm i  $Mg^{2+}$  78 pm) itd. Mnoga se svojstva tih parova podudaraju (topljivost soli, bazičnost hidroksida itd.). Dakle, sličnost u veličini ionskog radiusa dovodi do sličnosti u svojstvima.

Goldschmidt je nadalje ustvrdio da ioni sličnog radiusa i sličnog naboja (no ovo posljednje nije neophodno) zamjenjuju jedan drugog u mineralima.

Radius iona/pm	Ioni koji dolaze zajedno u mineralima
10–30	$B^{3+}$ , $C^{4+}$ , $N^{5+}$ , $S^{6+}$
30–50	$Be^{2+}$ , $Si^{4+}$ , $P^{5+}$ , $V^{5+}$
50–70	$Li^+$ , $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $V^{3+}$ , $Ti^{4+}$ , $Gc^{4+}$ , $Mo^{6+}$ , $W^{6+}$
70–90	$Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sc^{3+}$ , $In^{3+}$ , $Zr^{4+}$ , $Hf^{4+}$ , $Sn^{4+}$ , $Nb^{5+}$ , $Ta^{5+}$
90–110	$Na^+$ , $Ca^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Y^{3+}$ , $Gd^{3+}$ do $Lu^{3+}$ , $Ce^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $U^{4+}$
110–140	$K^+$ , $Sr^{2+}$ , $La^{3+}$ do $Eu^{3+}$
140–170	$Rb^+$ , $Cs^+$ , $Tl^+$ , $Ba^{2+}$ , $Ra^{2+}$

Goldschmidtov postulat važan je za geokemiju i osniva se na pojavu izomorfije, odnosno na stvaranju čvrstih otopina izomorskih minerala (v. str. 303).

## 6.10. VRSTE KRISTALNIH STRUKTURA

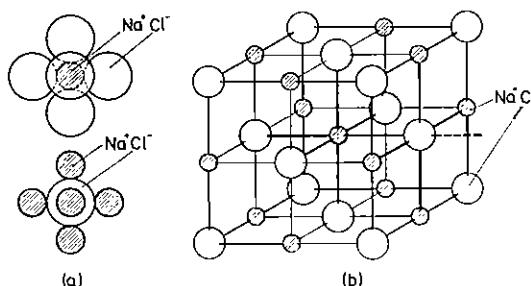
Vrsta kristalne strukture neke elementarne tvari ili kemijskog spoja ovisi ponajprije o privlačnim silama između strukturnih jedinica. Te privlačne sile mogu biti npr. lokalizirane samo u određenom smjeru, kao što su u kovalentnoj vezi između atoma. No one mogu biti i takve da djeluju u svim smjerovima oko strukturne jedinice, kakav je slučaj kod ionske veze, metalne veze i kod van der Waalsovih sila.

Dруги faktor koji određuje vrstu kristalne strukture neke kemijske tvari jest njezin stehiometrijski sastav; uzimimo općenito  $AB$  i  $AB_2$ , gdje A i B ne moraju biti samo monoatomske čestice (npr.  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ ), već mogu biti i čestice poliatomske (kompleksne) grade (npr.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  itd.).

Treći faktor koji djeluje na vrstu kristalne strukture jest omjer radijusa strukturnih jedinica koje izgradjuju kristalnu strukturu. Naime, u metalnoj i ionskoj kristalnoj strukturi atomi ili ioni su smješteni što bliže jedan drugome (gusta slagalina, v. str. 45), jer su privlačne sile najveće kada su razmaci između atoma metala, odnosno kationa i aniona najmanji. Međutim, da bi nastala gusta slagalina ionske strukture ioni se moraju smjestiti tako da se međusobno ne »dodiruju« ioni iste vrste naboja (zbog odbojnih električnih sila). Kako su ioni iste vrste naboja smješteni (koordinirani) oko iona suprotnog naboja, da ne dode do »dodira« iona iste vrste naboja mora postojati određen najmanji omjer radijusa kationa i aniona ( $r_+/r_-$ ) koji izgradjuju kristalnu strukturu. Taj omjer radijusa ovisi o broju koordiniranih iona oko iona suprotnog naboja. Trigonometrijskim računom dobije se (za savršenu gustu slagalinu) da  $r_+/r_-$  mora biti najmanje: 0,225 za koordinaciju 4 (tetraedar), 0,41 za koordinaciju 6 (oktaedar), 0,73 za koordinaciju 8 (kocka) i 0,65 za koordinaciju 12 (dodekaedar). Prema tome, što je veći kation i što je manji anion, to se više aniona može koordinirati oko kationa.

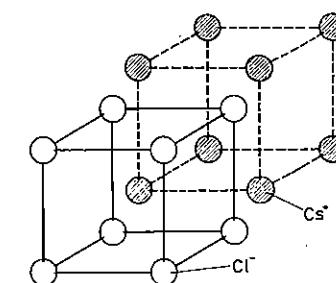
Razmotrimo sada kako određuju navedeni faktori neke najvažnije vrste kristalnih struktura. Njih nazivamo po tvarima kod kojih su te strukture prvi put odredene. To su: natrij-klorid ( $\text{NaCl}$ ), cezij-klorid ( $\text{CsCl}$ ), sfalerit (cink-sulfid,  $\text{ZnS}$ ), fluorit (kalcij-fluorid,  $\text{CaF}_2$ ), rutil (titan(IV)-oksid,  $\text{TiO}_2$ ) i perovskit (kalcij-titan(IV)-oksid,  $\text{CaTiO}_3$ ).

Strukturu natrij-klorida imaju mnogi ionski spojevi općenite formule  $AB$ . Radijus iona  $\text{Na}^+$  jest 98 pm a iona  $\text{Cl}^-$  181 pm, pa je omjer radijusa  $r_+/r_- = 0,54$ . Takav omjer radijusa omogućuje da je 6 iona  $\text{Cl}^-$  oktaedarski koordinirano oko svakog iona  $\text{Na}^+$ , odnosno 6 iona  $\text{Na}^+$  je oktaedarski koordinirano oko svakog iona  $\text{Cl}^-$ . Na taj način nastaje kubično plošno centrirana slagalina (v. sl. 6.72). Dakle, struktura natrij-klorida ima koordinaciju 6:6.



Sl. 6.72. Struktura natrij-klorida: (a) slaganje iona  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  u koordinaciju 6:6; (b) kubično plošno centrirana slagalina (koordinacija 6:6)

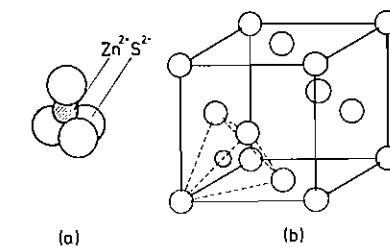
## 6.10. Vrste kristalnih struktura



Sl. 6.73. Struktura cezij-klorida

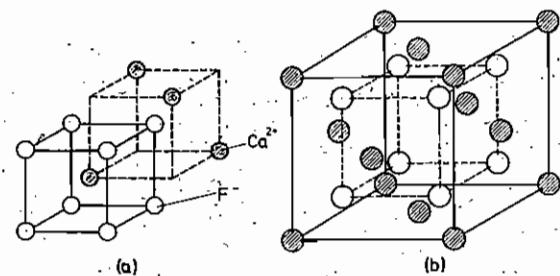
Strukturu cezij-klorida određena je visokim omjerom radijusa:  $r_+/r_- = 165 \text{ pm}/181 \text{ pm} = 0,91$ . Taj odnos omogućuje koordinacijski broj 8. Osam iona  $\text{Cl}^-$ , koji okružuju svaki ion  $\text{Cs}^+$ , smješteno je na uglovima kocke, a isto je tako i osam iona  $\text{Cs}^+$ , koji okružuju svaki ion  $\text{Cl}^-$ , smješteno na uglovima kocke (v. sl. 6.73). Zato se struktura cezij-klorida sastoji od niza kocaka iona  $\text{Cl}^-$  u koji prodire niz kocaka iona  $\text{Cs}^+$  (v. sl. 6.73). Prema tome, strukturu cezij-klorida mogu imati samo spojevi (stehiometrije AB) u kojima je kation dovoljno velik da dozvoljava koordinaciju 8:8.

Strukturu sfalerita ( $\text{ZnS}$ ) određuje omjer radijusa iona  $\text{Zn}^{2+}$  i iona  $\text{S}^{2-}$  koji iznosi  $r_+/r_- = 83 \text{ pm}/184 \text{ pm} = 0,45$ . Ta vrijednost dozvoljava da je oko iona  $\text{Zn}^{2+}$  koordinirano samo 4 iona  $\text{S}^{2-}$  i obratno. Koordinacija je tetraedarska (v. sl. 6.74.a), a ioni  $\text{S}^{2-}$  čine plošno centriranu kubičnu slagalinu kao i ioni  $\text{Cl}^-$  kod strukture natrij klorida. Na sl. 6.74.b vidi se tetraedarski raspored iona  $\text{S}^{2-}$ , od kojih je jedan na uglu kocke a tri su u centru ploha. U središtu ovakvih tetraedara (tetraedarska šupljina, v. sl. 3.8. b) iona  $\text{S}^{2-}$  nalaze se ioni  $\text{Zn}^{2+}$ . Međutim, samo polovica tetraedarskih šupljina ispunjena je ionima  $\text{Zn}^{2+}$  zbog stehiometrije 1:1. Prema tome, struktura sfalerita ima koordinaciju 4:4.



Sl. 6.74. Struktura sfalerita: (a) tetraedarska koordinacija iona  $\text{S}^{2-}$  oko iona  $\text{Zn}^{2+}$ ; (b) plošno centrirana kubična slagalina iona  $\text{S}^{2-}$  sa tetraedarskom koordinacijom oko iona  $\text{Zn}^{2+}$

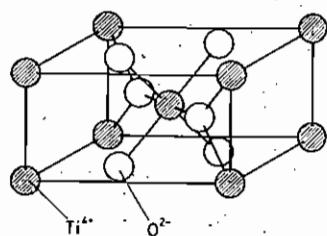
Strukturu fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) takođe određuje omjer radijusa i stehiometrija 1:2. Omjer radijusa  $r_+/r_- = 106 \text{ pm}/133 \text{ pm} = 0,80$  dopušta da je svaki ion  $\text{Ca}^{2+}$  okružen sa 8 iona  $\text{F}^-$ , ali stehiometrija zahtijeva da je svaki ion  $\text{F}^-$  okružen samo sa 4 iona  $\text{Ca}^{2+}$ . Odatle je koordinacija strukture fluorita 8:4. Ioni  $\text{F}^-$  smješteni su na uglovima kocke kao i ioni  $\text{Cl}^-$  u strukturi cezij-klorida (v. sl. 6.75.a). Međutim, zbog stehiometrije  $\text{CaF}_2$  (za razliku kod cezij-klorida  $\text{CsCl}$ ) samo polovica uglova kocke ispunjena je ionima  $\text{Ca}^{2+}$ . Kako se vidi iz sl. 6.75.b, ioni  $\text{F}^-$  su tetraedarski okruženi ionima  $\text{Ca}^{2+}$  kao i ionima  $\text{Zn}^{2+}$  ionima  $\text{S}^{2-}$  u strukturi sfalerita (v. sl. 6.74.b). Međutim, za razliku od sfaleritne strukture sve



Sl. 6.75. Struktura fluorita: (a) na bazi CsCl; (b) na bazi sfalerita

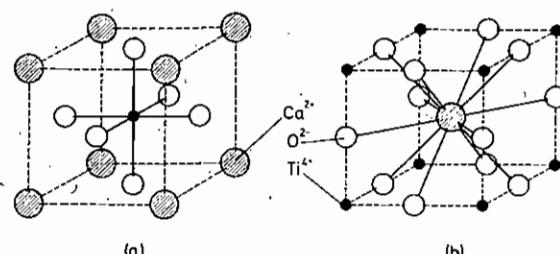
su tetraedarske šupljine ispunjene ionima  $F^-$  u fluoritnoj strukturi zbog stehiometrije 1:2. Analognu strukturu imaju i spojevi stehiometrije  $A_2B$  (kada je  $r_+/r_- \geq 0,73$ ), gdje je A monovalentni kation a B divalentni anion (npr.,  $Cs_2O$ ,  $r_+/r_- = 165 \text{ pm}/140 \text{ pm} = 1,18$ ). Kako je u takvoj strukturi izmijenjen položaj kationa s onima u odnosu na fluoritu strukturu, naziva se ta struktura *antifluoritnom strukturom*.

*Struktura rutila* ( $TiO_2$ ) ima koordinaciju 6:3, koju određuje omjer radiusa 0,49 ( $r_+/r_- = 68 \text{ pm}/140 \text{ pm} = 0,49$ ) i stehiometrija 1:2. Dakle, svaki ion  $Ti^{4+}$  okružen je oktaedarski sa 6 ionima  $O^{2-}$ , a svaki ion  $O^{2-}$  okružen je trokutasto sa 3 ionima  $Ti^{4+}$  (v. sl. 6.76). Ioni  $Ti^{4+}$  smješteni su na uglovima prostorno centrirane sploštene kocke (v. sl. 6.76).



Sl. 6.76. Struktura rutila

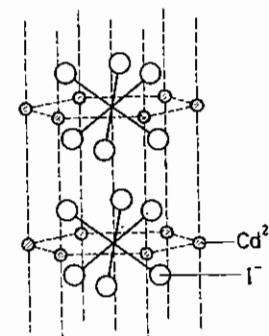
*Struktura perovskita* ( $CaTiO_3$ ) jedna je od struktura miješanih metalnih oksida, koji u kristalnoj strukturi sadrže dvije vrste metalnih iona. Manji kation ( $Ti^{4+}$ ,  $r_+ = 68 \text{ pm}$ ) smješten je u središtu prostorno centrirane kocke (v. sl. 6.77),



Sl. 6.77. Struktura perovskita: (a) šesterostruka koordinacija titana; (b) dvanaestostruka koordinacija kalcija

a na uglovima se kocke nalaze veći kationi ( $Ca^{2+}$ ,  $r_+ = 106 \text{ pm}$ ). Ioni  $O^{2-}$  oktaedarski su koordinirani oko manjeg kationa ( $Ti^{4+}$ ), a 12 ih je koordinirano oko većeg kationa ( $Ca^{2+}$ ).

*Struktura kristala kovalentnih tvari* odredena je, kako je već spomenuto, brojem kovalentnih veza svakog pojedinog atoma kristalne strukture. To ćemo ilustrirati na jednostavnom primjeru kristalne strukture silicij-karbida (SiC). Svaki atom Si i svaki atom C imaju na raspolaganju po četiri  $sp^3$  hibridne orbitale usmjerenе u prostoru prema uglovima tetraedra. Međusobnim preklapanjem tih orbitala silicija i ugljika nastaju tetraedarski rasporedene četiri kovalentne veze između atoma silicija i ugljika. Svaki atom silicija tetraedarski je okružen sa 4 atoma ugljika, a svaki atom ugljika sa 4 atoma silicija. Prema tome, silicij-karbidi (SiC) mora imati koordinaciju 4:4, a njegova je kristalna struktura sfalerita.

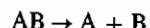
Sl. 6.78. Slojevitu strukturu od  $CdI_2$ 

*Slojevitu strukturu* spomenuli smo kod grafita (v. str. 250). Slojevite strukture grade spojevi manje ionskoga karaktera stehiometrije  $AB_2$ , u kojima imamo prijelaz ionske veze u kovalentnu vezu zbog jake polarizacije (v. str. 257) velikog aniona B (npr.  $Cl^-$ ,  $Br^-$  i  $I^-$ ) visoko nabijenim kationom A (npr.  $Cd^{2+}$ ). Tako u strukturi  $CdI_2$  čine slojeve oktaedri  $CdI_6$  (v. sl. 6.78), tj. ioni  $Cd^{2+}$  nalaze se u oktaedarskim šupljinama iona  $I^-$ . Isto tako i većina metalnih hidroksida i bazičnih soli (koje sadrže uz odgovarajući anion i ion  $OH^-$ ) kristalizira u slojevitim strukturama zbog snažnog stalnog dipola (v. str. 255) iona  $OH^-$ , koji čini vezu s metalnim ionom manje ionskoga karaktera.

## 6.11. ENERGIJA KOVALENTNE VEZE

Dosad smo upoznali dvije osnovne karakteristike kovalentne veze, a to su duljina veze (v. str. 291) i kut što ga zatvaraju veze (v. str. 220). Treća osnovna karakteristika jest energija veze, jer je mjeru jakosti kovalentne veze. Pod *energijom kovalentne veze* razumijevamo energiju koja je potrebna da se u molekuli u plinovitom stanju raskine odredena vrsta veze, a oslobođeni atomi se nalaze u plinovitom stanju. Obično se pod energijom veze razumijeva *molarna energija veze*, koja je umnožak Avogadrove konstante i energije veze. Dogovorom je uzeto da su molekule i nastali atomi u plinskom stanju uz standardne uvjete ( $25^\circ C$

i tlak od 101 325 Pa). Apsorpcijom te potrebne energije mijenja se energija molekula. Ako se radi o dovođenju topline pri konstantnom tlaku za proces



govorimo o *reakcijskoj entalpiji*,  $\Delta_r H$  (v. str. 554). Ako sistem prima (apsorbira) toplinu,  $\Delta_r H$  je pozitivna (*endoterman* proces), a ako gubi (oslobađa) toplinu,  $\Delta_r H$  je negativna (*egzoterman* proces).

Da vidimo sada kako možemo izračunati energiju kovalentne veze u diatomskim homonuklearnim (oba atoma su istovrsna) i heteronuklearnim molekulama (oba atoma su različita) i poliatomskim molekulama.

Uzmimo, kao primjer *diatomske homonuklearne molekule*, molekuлу  $H_2$ . Da se molekula  $H_2$  u plinskom stanju disocira na atome H u plinskom stanju, potrebna je energija od  $436,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



Prema tome, energija veze  $H-H$  ili *disocijacijska energija veze molekule  $H_2$*  jednaka je promjeni entalpije reakcije disocijacije molekule  $H_2$ , tj.:

$$E_{H-H} = \Delta_{\text{dis}} H = 436,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Izračunajmo sada energiju kovalentne veze u *diatomskoj heteronuklearnoj molekuli jodovodika*,  $HI$ , ako je

$$E_{I-I} = 151,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

U vezi  $H-I$  pridonosi vodikov atom energiji veze polovinu energije veze  $H-H$ , a isto tako i jodov atom polovinu energije veze  $I-I$ , ako prepostavimo, radi jednostavnosti, da je elektronski oblak  $\sigma$ -veze simetrično rasporeden. Odатле izlazi da je energija kovalentne veze  $H-I$ :

$$E_{H-I} = \frac{E_{H-H}}{2} + \frac{E_{I-I}}{2} = 293,7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Eksperimentalno odredena energija veze, odnosno entalpija disocijacije jodovodika, jest  $298,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vidimo da je izmjerena energija veze nešto veća od izračunate. Ovaj doprinos energiji veze, odnosno čvrstoći veze, uzrokovani je *polarnim karakterom* kovalentne veze (razlika u elektronegativnosti između jodova i vodikova atoma je 0,4, što odgovara udjelu ionskoga karaktera veze od 3%). Znači, što je kovalentna veza više polarnog karaktera, to je razlika u izmjerenoj i izračunatoj energiji veze veća. Tako je izračunata energija veze  $H-Cl$ , ako je energija veze  $Cl-Cl$   $242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , jednaka:

$$E_{H-Cl} = \frac{E_{H-H}}{2} + \frac{E_{Cl-Cl}}{2} = 339,3 \text{ kJ mol}^{-1},$$

dok je eksperimentalno odredena  $431,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U ovom slučaju je doprinos energiji veze zbog njezinog polarnog karaktera  $92,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Analognim računom možemo naći da je taj doprinos energiji veze  $H-F$  čak  $267,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Označimo li doprinos energiji kovalentne veze zbog polarnog karaktera sa  $\Delta_{A-B}$ , onda je energija veze općenito jednaka:

### 6.11. Energija kovalentne veze

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A}}{2} + \frac{E_{B-B}}{2} + \Delta_{A-B}.$$

Kako je polarni karakter kovalentne veze uzrokovani različitim afinitetom za elektrone spojenih atoma, to postoji veza između  $\Delta_{A-B}$  i relativne elektronegativnosti spojenih atoma (v. str. 259). Prema Paulingu vrijedi ovaj odnos:

$$\Delta_{A-B} = 96,2 \text{ kJ mol}^{-1} (\chi_A - \chi_B)^2.$$

Kako je  $\Delta_{A-B}$  doprinos energiji veze, tj. pozitivna veličina, to je  $\chi_A > \chi_B$ . Pomoću tog odnosa izračunao je Pauling *koefficijente elektronegativnosti* (v. tablicu 6-III) uvezši da atom vodika ima vrijednost 2,1. Tu vrijednost odabran je zato da  $\chi_A - \chi_B$  iznosi što bliže eksperimentalno određenom dipolnom momentu veze A-B. Na primjer,  $\Delta_{H-Cl} = 92,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $\chi_H = 2,1$  pa je:

$$\chi_{Cl} - \chi_H = \frac{(92,0 \text{ kJ mol}^{-1})^{1/2}}{(96,2 \text{ kJ mol}^{-1})} = 0,98,$$

odnosno  $\chi_{Cl} = 0,98 + 2,1 = 3,08$  (v. tablicu 6-III).

Drugi postupak izvođenja relativne elektronegativnosti atoma predložio je američki fizičar R. S. MULLIKEN (dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1966. godine). Mulliken definira relativnu elektronegativnost atoma aritmetičkom sredinom njegove ionizacijske energije ( $E_i$ ) i elektronskog afiniteta ( $E_a$ ):

$$\text{relativna elektronegativnost} = \frac{E_i + E_a}{2} = \chi_m.$$

Drugim riječima, relativna elektronegativnost je izražena sposobnošću atoma da задржи svoj elektron i da primi drugi elektron. Mullikenove se vrijednosti relativnih elektronegativnosti brojčano razlikuju od Paulingovih. No svedene na vrijednost 4 za fluorov atom malo se razlikuju od Paulingovih. Postoje još dvije skale relativnih elektronegativnosti koje su dali A. L. Allred i E. G. Rochow te R. T. Sanderson.

Za izračunavanje energije kovalentnih veza u *poliatomskoj molekuli* možemo uzeti kao primjer molekulu metana,  $CH_4$ . Znamo (v. str. 221) da u molekuli  $CH_4$  postoji tetraedarski raspored vodikovih atoma oko ugljikova atoma i da su sve veze iste duljine. Drugim riječima, sve četiri C-H veze imaju istu energiju. Eksperimentalno je nađeno da je za disocijaciju 1 mola molekula  $CH_4$  u plinskom stanju u atome u plinskom stanju uz standardne okolnosti, potrebna energija od  $1665 \text{ kJ mol}^{-1}$ :

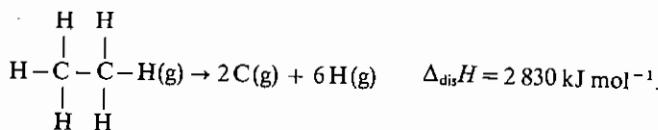


Prema tome, to je energija koja je potrebna da se raskinu svi četiri C-H veze svake od 1 mola molekula  $CH_4$ . Očito je da ćemo dobiti energiju jedne C-H veze po moli ako energiju disocijacije podijelimo brojem C-H veza u molekuli  $CH_4$ , tj.:

$$E_{C-H} = \frac{1665 \text{ kJ mol}^{-1}}{4} = 416,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Zato izračunatu energiju možemo smatrati *prosječnom energijom veze*, a energiju disocijacije *ukupnom energijom veze*.

Iz dobivene prosječne energije veze C–H možemo dalje izračunati energiju veze C–C pomoću eksperimentalno određene energije disocijacije etana,  $C_2H_6$ :



Kako je ukupna energija kovalentnih veza u 1 molu molekula  $C_2H_6$  jednaka zbroju energije svih prisutnih kovalentnih veza, to je:

$$\Delta_{\text{dis}}H = E_{\text{C-C}} + 6E_{\text{C-H}},$$

odnosno:

$$E_{\text{C-C}} = 2830 \text{ kJ mol}^{-1} - 6 \cdot 416,2 \text{ kJ mol}^{-1} = 333,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na analogni način mogu se izračunati i energije dvostrukе veze  $\text{C}=\text{C}$  i trostrukе veze  $\text{C}\equiv\text{C}$ , koje iznose:

$$\begin{aligned} E_{\text{C-C}} &= 615 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E_{\text{C}\equiv\text{C}} &= 841 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Usporedimo li te vrijednosti s energijom jednostrukе C–C veze ( $\sigma$ -veze), vidimo da je  $\pi$ -veza u dvostrukoj i trostrukoj vezi oko 20% slabija od  $\sigma$ -veze. To je i razumljivo zbog slabijeg preklapanja atomskih p-orbitala, koje stvaraju  $\pi$ -vezu. Međutim, trostruka veza između atoma dušika znatno je jača čak od tri  $\sigma$ -veze, kako se vidi iz energija veze:

$$\begin{aligned} E_{\text{N-N}} &= 160 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E_{\text{N}\equiv\text{N}} &= 946 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vidjeli smo (v. str. 248) da rezonancijom, odnosno delokaliziranjem  $\pi$ -elektrona molekula postaje stabilnija, tj. veza između atoma je čvršća nego što bi bila u slučaju lokaliziranih  $\pi$ -elektrona. Znači, za raskidanje delokalizirane elektronske veze, odnosno rezonantne strukture, potrebna je veća energija nego što bi se očekivala kod lokaliziranih veza. Ta dodatna energija naziva se *energijom rezonancije*. Prema tome, energija rezonancije jest razlika između eksperimentalno odredene i izračunate ukupne energije veze kemijskog spoja.

Uzmimo kao primjer izračunavanje energije rezonancije benzena,  $C_6H_6$ . Rezonantne strukture benzena (v. str. 250) koje uglavnom pridonose stabilnosti molekule, jesu ekvivalentne i sadržavaju šest C–H veza, tri C–C veze i tri C=C veze. Prema tome je ukupna računom dobivena energija veze odnosno energija disocijacije benzena ( $\Delta_{\text{dis}}H'$ ):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{dis}}H'(C_6H_6) &= 6 \cdot E(\text{C–H}) + 3 \cdot E(\text{C–C}) + 3 \cdot E(\text{C=C}) = \\ &= (6 \cdot 416,2 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3 \cdot 333,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3 \cdot 615 \text{ kJ mol}^{-1}) = \\ &= 5344,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Kako je eksperimentalno odredena energija disocijacije benzena  $\Delta_{\text{dis}}H = 5535,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , to je energija rezonancije benzena

$$5535,4 \text{ kJ mol}^{-1} - 5344,6 \text{ kJ mol}^{-1} = 190,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na kraju treba naglasiti da se kod točnijih računa energije kovalentne veze i energije rezonancije moraju uzeti u obzir i vrste hibridizacije. Tako, kad izračunavamo točnije vrijednosti energije rezonancije benzena, moramo uzeti u obzir  $sp^2$ -hibridizaciju ugljikovih atoma u benzenovom prstenu (v. str. 249). Uz tu vrstu hibridizacije iznosi energija kovalentne veze C–H  $431,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , veze C–C  $426,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  i veze C=C  $532,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Prema tome je ukupna energija veze benzena:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{dis}}H'(C_6H_6) &= 6 \cdot 431,0 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \cdot 426,0 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \cdot 532,6 \text{ kJ mol}^{-1} = \\ &= 5462 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Odatle je energija rezonancije benzena:

$$5535,4 \text{ kJ mol}^{-1} - 5462,0 \text{ kJ mol}^{-1} = 73,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 6.12. ALOTROPIJA I IZOMORFIJA

**6.12.1. Alotropija.** Spomenuli smo da kemijske tvari, tj. elementarne tvari i kemijski spojevi, imaju točno određen i stalni elementarni sastav, kao i točno određena kemijska i fizička svojstva (specifična fizička svojstva). Međutim, postoje i takve kemijske tvari — i elementarne i kemijski spojevi — koje uz točno određen elementarni sastav imaju različita svojstva (bilo fizička, bilo kemijska, bilo i jedna i druga), jer postoje u različitim oblicima. To pojavljivanje kemijskih tvari u dva ili više oblika nazivamo *alotropijom* (što u grčkom jeziku znači različitost), a različite oblike, tj. različite tvari istog elementarnog sastava називамо *alotropsima* ili *alotropskim modifikacijama*.

Tako element kisik postoji u dvije alotropske modifikacije, koje se jedna od druge razlikuju i po kemijskim i po fizičkim svojstvima; to su obični kisik i ozon. Ta dva alotropa kisika imaju različite vrste molekula. Molekula običnog kisika sastoji se od dva atoma ( $O_2$ ) a molekula ozona od tri atoma kisika ( $O_3$ ).

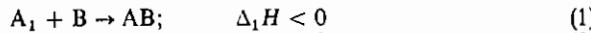
Daljnji primjer allotropije imamo kod elementa ugljika, koji postoji uglavnom u dvije alotropske modifikacije: dijamant i grafit. Ta dva alotropa ugljika razlikuju se jedan od drugog po kristalnom obliku i drugim svojstvima. Dijamant kristalizira u teseralnom, a grafit u heksagonском sustavu (v. sl. 6.43. i 6.45).

Vidimo, dakle, da je allotropija vezana ili za postojanje dvije ili više vrsta molekula, koje sadrže različiti broj atoma, ili za postojanje dva ili više kristalna oblika, tj. postoji različiti poređak atoma, iona ili molekula u kristalnoj rešetki. Allotropiju kod koje se allotropi međusobno razlikuju po kristalnom obliku nazivamo *polimorfijom*. Već prema broju allotropa razlikujemo dimorfiju, trimorfiju itd. Znači, kod ugljika imamo dimorfiju. Kalcij-karbonat je također dimorfan, jer kristalizira heksagonalno kao kalcit i rompski kao aragonit. Strukturnom analizom je nadeno da se u oba slučaja kristalna rešetka sastoji od kalcijevih iona i karbonat-iona ( $Ca^{2+}$  i  $CO_3^{2-}$ ), ali su oni raspoređeni u kalcitu drugačije nego u aragonitu.

Da se neka tvar pojavi u određenoj allotropskoj modifikaciji, to ovisi o fizičkim uvjetima u kojima se ona nalazi. Kada se neki allotrop ne mijenja u određenim fizičkim uvjetima, kažemo da je on *stabilan* u tim fizičkim uvjetima. Obratno, ako se mijenja u drugu allotropsku modifikaciju, kažemo da je *nestabilan* u tim fizičkim uvjetima. Promjena jednog allotropa u drugi nije trenutna, već

traje od nekoliko sekundi do više godina pa i praktički beskonačno dugo. Brzina pretvorbe ovisi o prirodi tvari i o temperaturi. Zbog toga je moguće da neki alotrop koji je uz određene fizičke uvjete nestabilan, ne prelazi u drugi alotrop. Za takav nestabilan alotrop kažemo da je *metastabilan*. Primjer je metastabilnog alotropa dijamant. Iako je pri sobnoj temperaturi nestabilan, ipak se praktički ne pretvara u stabilan grafit.

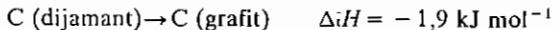
Svaki alotrop (određena kemijska tvar) posjeduje određenu energiju. Dakle, pri promjeni jedne alotropske modifikacije u drugu oslobada se ili veže energija jednaka razlici sadržaja energije alotropa. Tako se pri prijelazu kisika u ozon veže energija od  $142 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dakle, alotrop ozon ima veću entalpiju od alotropa kisika. Uzmimo općenito da postoje dvije alotropske modifikacije,  $A_1$  i  $A_2$ , i da je njihova razlika u entalpiji (v. str. 555)  $\Delta H$ . Neka ta dva alotropa reagiraju s nekom tvari  $B$ , pri čemu nastaje tvar  $AB$ , i neka su entalpije reakcija  $\Delta_1 H < \Delta_2 H < 0$ , tj.:



Odbijanjem jednadžbe (2) od jednadžbe (1) dobijemo traženu entalpiju pretvorbe ( $\Delta_1^2 H$ ) alotropa  $A_1$  u alotrop  $A_2$ :



tj. alotrop  $A_1$  posjeduje više energije od alotropa  $A_2$ . Tako se može odrediti kemijskom reakcijom s nekom drugom tvari entalpija pretvorbe ( $\Delta_1^2 H$ ) jednog alotropa u drugi, ako je to nemoguće izravnim putem. Taj podatak je važan i stoga, što odatle možemo zaključiti koji je od alotropa stabilan, a koji opet nestabilan, odnosno metastabilan. Naime, stabilan alotrop posjeduje manje energije od nestabilnog alotropa. Kako se, na primjer, prilikom prijelaza dijamanta u grafit (pri temperaturi višoj od  $1500^\circ\text{C}$ ) oslobada  $1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



vidimo da je grafit stabilan alotrop ugljika.

Nastaje li alotropska modifikacija prilikom kondenziranja pare, ili kristalizacijom otopine ili taljevine, uvijek prvi nastane najnestabilniji alotrop, a zatim taj postupno prelazi (ako postoje alotropi srednje stabilnosti) u alotrop koji je stabilan u određenim uvjetima. To je jedan slučaj Ostwaldova pravila o stupnjevitom prijelazu: kemijski sistem, koji se javlja u više energetičkih stanja, ne prelazi gubitkom energije izravno, već postupno u stanje najniže energije. Nadalje, pri nekoj određenoj temperaturi ima stabilan alotrop niži tlak para (zbog manjeg sadržaja na energiji) nego nestabilan alotrop. Zbog toga je i pri nekoj određenoj temperaturi topljivost stabilnog alotropa u nekom otapalu manja nego ona nestabilnog alotropa. Tako se, fosfor stabilni alotrop »crveni fosfor« ne otapa u ugljik-disulfidu, a u istom tom otapalu nestabilni alotrop »bijeli fosfor« otapa se vrlo lako.

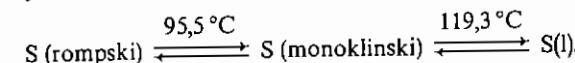
Razlikujemo tri vrste alotropije:

1. *Monotropija*: samo jedan alotrop je stabilan u normalnim fizičkim okolnostima, a ostali su metastabilni ili nestabilni te nastoje prijeći u stabilnu modifikaciju. Svi dosad spomenuti primjeri, tj. kisik, ugljik, fosfor i kalcij-karbonat, posjeduju monotropnu alotropiju. Kondenziramo li, npr., fosforu paru,

## 6.12. Alotropija i izomorfija

nastaje najprije nestabilan alotrop bijeli fosfor, koji već na običnoj temperaturi vrlo polagano prelazi u stabilnu modifikaciju crveni fosfor. Pretvorba je brza pri  $250^\circ\text{C}$ , a iznad te temperature čak je eksplozivna (trenutna).

2. *Enantiotropija*: svaki alotrop stabilan je u stanovitom temperaturnom području. Temperatuру pri kojoj jedan alotrop prelazi u drugi, nazivamo *temperaturom pretvorbe* ili *točkom pretvorbe*. Kod temperature pretvorbe oba alotropa imaju isti tlak para i istu topljivost u određenom otapalu. Enantiotropija je uvijek vezana za polimorfiju, tj. postoji razlika u kristalnoj rešetki alotropa. Instruktivan primjer enantiotropije imamo u sumporu, koji postoji u rompskoj i monoklinskoj modifikaciji, tj.:



3. *Dinamička alotropija*: alotropi zajedno postoje i stabilni su unutar šireg područja fizičkih uvjeta. Promjena uvjeta unutar tog područja mijenja samo proporciju prisutnih alotropa. Dinamička alotropija vezana je samo za razliku u molekulskoj konstituciji, a nikako ne na polimorfiju. Tako sumpor posjeduje dinamičku alotropiju u rastaljenom stanju (iznad  $120^\circ\text{C}$ ). Postoje onda tri alotropa:  $S_\alpha$ , molekulske konstitucije  $S_8$ ;  $S_\beta$ , molekulske konstitucije  $S_4$ ;  $S_\gamma$ , molekulske konstitucije  $S_{16}$ , tj. sastoje se od vrlo dugih lanaca povezanih atoma sumpora (v. sl. 6.42). Evo njihovih masenih udjela ( $w$ ) pri određenim temperaturama:

$t/\text{ }^\circ\text{C}$	$w(S_\alpha)/\%$	$w(S_\beta)/\%$	$w(S_\gamma)/\%$
120	96,3	3,6	0,1%
196	65,1	6,3	28,6%
445	59,1	4,0	36,9%

Ako se rastaljeni sumpor, ugrijan iznad  $160^\circ\text{C}$ , naglo ulije u hladnu vodu, nastaje čvrst plastični sumpor. On sadrži lančane poliatomske molekule, koje pri niskoj temperaturi vrlo polagano prelaze u prstenaste oktaatomske molekule rompskog sumpora.

6.12.2. *Izomorfija i čvrste otopine*. Kazali smo da je pojava izomorfije (u grčkom jeziku znači jednak oblik) poslužila za određivanje relativnih atomskih masa elemenata, jer je Mitscherlich našao da *izomorfsni kristali*, tj. kristali jednakog oblika, imaju slične kemijske formule. Tako je kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), koji kristalizira heksagonalno, izomorsan s magnezitom ( $\text{MgCO}_3$ ) i sideritom ( $\text{FeCO}_3$ ). Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ), koji kristalizira rompski, izomorsan je pak s ccrusitom ( $\text{PbCO}_3$ ) i stroncijanitom ( $\text{SrCO}_3$ ). Dakle, obratan zaključak, tj. da spojevi slične kemijske formule moraju biti i izomorfoli, ne mora vrijediti. Zatim su izomorfsni npr.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Daljnju veliku skupinu izomorfnih kristala čine tzv. *alauni*, koji kristaliziraju u oktaedrima, a imaju općenitu najjednostavniju kemijsku formulu:



gdje  $\text{M}^{\text{I}}$  može biti  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{NH}_4$ , a  $\text{M}^{\text{III}}$  može biti  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$  itd. Vidimo, dakle, da je izomorfija uvjetovana sposobnošću nekih atoma sličnog kemijskog karaktera da jedan drugog mogu zamijeniti u kristaliziranom kemijskom spoju. Zbog toga niz takvih

atoma, odnosno iona nazivamo *izomorfnim nizom*, a same atome, odnosno ione, izomorfima.

S gledišta strukture kristala izomorfne tvari stvaraju jednake kristalne prostorne rešetke u kojima strukturne jedinice mogu jedna drugu zamijeniti. Očito te strukturne jedinice moraju imati sličnu kemijsku konstitueiju i ne smiju se previše razlikovati u veličini. Samo u tom slučaju ne mora takvom izmjenom doći do jače promjene oblika kristalne rešetke.

Takva zamjena nekog atoma ili iona nekim drugim izomorsnim atomom ili ionom u kristalnoj rešetki može biti i samo djelomična. U tom slučaju govorimo o *čvrstim otopinama*, jer je takav kristal homogena smjesa dviju (ili više) izomorfnih tvari. Da je kristal stvarno čvrsta otopina, vrlo dobro se vidi po tome što, npr., intenzitet boje kristala ovisi o proporciji bezbojne i obojene komponente. Tako čvrste otopine prave bezbojni kristali kalij-perklorata ( $KClO_4$ ) s ljubičastim kristalima kalij-permanganata ( $KMnO_4$ ). Kristali čvrstc otopine ružičaste su boje, a intenzitet boje ovisi o količini kalij-permanganata u čvrstoj smjesi.

U čvrstoj otopini izomorfni atomi ili ioni nepravilno su rasuti u kristalnoj rešetki. U stanovitim slučajevima može biti raspodjela i pravilna i takvu prostoru rešetku nazivamo »*supra-rešetkom*« (engl. superlattice).

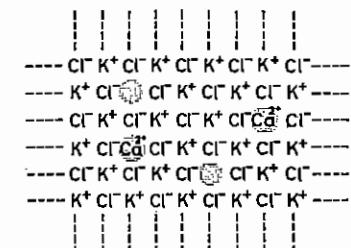
Osnovni je zahtjev da izomorfni atomi ili ioni prave čvrstu otopinu, da se previše ne razlikuju u veličini. Njihovi radijusi ne smiju se razlikovati za više od 15% (tzv. Goldschmidtovo pravilo). To je razlog da su atomi ili ioni koji čine čvrste otopine članovi istog izomornog niza, ali članovi jednog izomornog niza ne moraju praviti čvrste otopine. To je i razumljivo, jer samo strukturne jedinice približno iste veličine mogu se ugraditi u kristalnu rešetku na mjesto drugih strukturnih jedinica. Drugim riječima, volumeni jediničnih celija moraju ostati približno isti. Tako su volumeni jediničnih celija u izomornom nizu alkalijskih sulfata ovi:

	$K_2SO_4$	$Rb_2SO_4$	$Cs_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
$V_1/10^{-24} \text{ cm}^3$	425,8	481,1	554,9	485,7	485,7

Čvrstu otopinu lako čine  $Rb_2SO_4$  i  $(NH_4)_2SO_4$ , teško čini  $Rb_2SO_4$  i  $K_2SO_4$  te  $Rb_2SO_4$  i  $Cs_2SO_4$ , dok  $K_2SO_4$  i  $Cs_2SO_4$  uopće ne prave čvrste otopine.

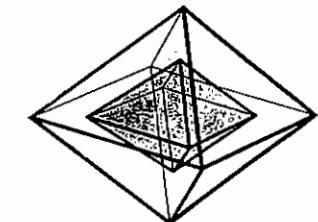
Čvrstu otopinu čine i kemijski spojevi kojima se kationi *razlikuju u naboju*. Takav slučaj imamo kod čvrste otopine  $CaCl_2$  u  $KCl$ . Međutim, kako je nabojo iona  $Ca^{2+}$  dva puta veći od naboja iona  $K^+$ , to se pri zamjeni iona  $K^+$  ionom  $Ca^{2+}$  moraju ukloniti iz kristalne rešetke dva iona  $K^+$  za jedan ion  $Ca^{2+}$ . Na taj način ostaje u kristalnoj rešetki po jedno prazno mjesto — *rupa* — na svaki ugrađeni ion  $Ca^{2+}$ , kako je shematski prikazano na sl. 6.79. Kazemo da je došlo do oštećenja ili *defekta kristalne rešetke*. Ova vrsta oštećenja rešetke naziva se *defektom nečistoće* (ion  $Ca^{2+}$  je »nečistoca« u kristalnoj rešetki kalij-klorida). Ovdje ćemo još samo spomenuti da postoje još dvije vrste oštećenja ionske kristalne rešetke. Kod *Frenkelova defekta* neki ioni u kristalnoj rešetki pomaknuti su iz svog normalnog mesta u međuionski prostor. Naravno da je takav defekt osobito moguć ako se kristalna rešetka sastoji od malih kationa i velikih aniona, pa su međuionski prostori veliki. Pomaknuti kation mora imati višu energiju i taj se defekt susreće u kristalima pri povisenoj temperaturi. Treća vrsta oštećenja ionske kristalne rešetke jest *Schottkyjev defekt*. On je karakteriziran odsutnošću istog broja kationa i aniona na nekim mjestima u kristalnoj rešetki.

## 6.12. Alostropija i izomorfija

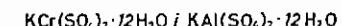


Sl. 6.79. Shematski prikaz nastajanja »rupa« u kristalnoj rešetki čvrste otopine  $CaCl_2$  u  $KCl$

Druga je pojava, koja je u vezi s izomorfijom, da izomorfne tvari mogu (ali ne moraju) kristalizirati na već postojećem kristalu druge izomorfne tvari. Tu pojavu mogli bismo nazvati nadrastenjem (engleski: overgrowth), a nastale kristale nadraslim kristalima. Stavimo li tako u slabo prezasićenu otopinu kalijeva alauna ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) ljubičast oktaedarski kristal kromova alauna ( $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ )

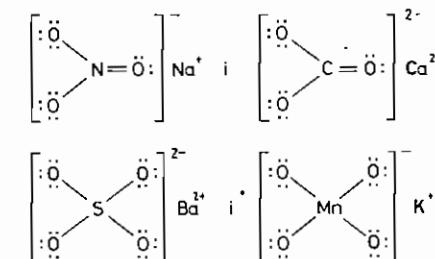


Sl. 6.80. Nadrasli kristali



, kalijev alaun će se izlučivati na kristalu kromova alauna, tj. oktaedarski kristal dalje će rasti, ali bezbojno. Nakon nekog vremena dobit ćemo oktaedarski kristal u čijoj će se unutrašnjosti vidjeti ljubičast oktaedar kromova alauna (sl. 6.80).

Za sličnost kemijskog sastava kao jednog od kriterija izomorfije možemo kazati da se pod tim razumijeva slična elektronska struktura dotičnih atoma, odnosno iona kao strukturnih jedinica izomorfnih kristala. Dakle, te strukturne jedinice moraju biti izoelektronske, kao što vidimo, npr., kod izomorfnih kristala natrij-nitrita ( $NaNO_3$ ) i kaleij-karbonata ( $CaCO_3$ ) te izomorfnih kristala barij-sulfata ( $BaSO_4$ ) i kalij-permanganata ( $KMnO_4$ ):



### 6.13. KOMPLEKSNI SPOJEVI

Vidjeli smo da molekulski ili kompleksni ioni nastaju povezivanjem više raznih atoma u jednu stabilnu česticu. Naime, strukturnom je analizom dokazano da kompleksni ioni postoje kao takvi, tj. kao strukturne jedinice prostorne rešetke ionskog kristala, simetrično okružene ionima suprotnog naboja. Kompleksni ioni su stabilne jedinice ne samo u čvrstom već i u tekućem i otopljenom stanju (v. elektrolitsku disocijaciju, str. 406).

Osim toga postoje i takvi kompleksni spojevi u kojima su molekuli više ili manje čvrsto povezane (ligandi) sa centralnim atomom ili centralnom molekulom.

Prema tome, općenito možemo kazati da su *kompleksni spojevi* takvi spojevi u kojima se nalaze skupine atoma koji su povezani u više ili manje stabilne jedinice u čvrstom, tekućem ili otopljenom stanju. Kako je veza među atomima u kompleksima koordinacijske prirode (v. str. 276), nazivaju se ti spojevi i *koordinacijskim spojevima*. Prvu teoriju kemijske veze u kompleksnim spojevima dao je 1893. švicarski kemičar A. WERNER. Zbog toga se ti spojevi nazivaju i *Wernerovim kompleksima*. A. Werner primio je 1913. Nobelovu nagradu za kemiju.

**6.13.1. Kompleksne soli i koordinacijska veza.** Kompleksne soli tipični su ionski spojevi kojih je prostorna rešetka sastavljena od kompleksnih iona suprotnog naboja kao strukturalnih jedinica.

Veza između centralnog atoma i liganda uglavnom je kovalentna veza. No, treba odmah naglasiti da ta kovalentna veza može biti polarna, kada se centralni atom i ligand prilično razlikuju u elektronegativnosti. Drugim riječima, kovalentna veza u kompleksima ima stanovit (djelomični) ionski karakter.

Kao *centralni atomi* u kompleksima većinom fungiraju atomi metala velike ionizacijske energije. Oni zbog toga tvore katione koji nemaju elektronsku konfiguraciju atoma plemenita plina. To su već spomenuti metalni ioni prijelaznih i unutarnjih prijelaznih elemenata kao i atoma metala nadesno u periodnom sistemu. Ti metalni ioni bez elektronske konfiguracije atoma plemenitih plinova, tj. s nepotpunim s, p i d-orbitalama, nastoje popuniti te orbitale vezanjem drugih iona ili molekula, koji imaju slobodne (osamljene) elektronske parove. Takvi su, npr., *ligandi*:

ioni: F<sup>-</sup> (fluorid-ion), Cl<sup>-</sup> (klorid-ion), Br<sup>-</sup> (bromid-ion), I<sup>-</sup> (jodid-ion), S<sup>2-</sup> (sulfid-ion), CN<sup>-</sup> odnosno [:C≡N:]<sup>-</sup> (cijanid-ion), SCN<sup>-</sup> odnosno [:S=C≡N:]<sup>-</sup> (tiocijanat-ion ili rodanid-ion), OH<sup>-</sup> (hidroksid-ion), O<sub>2</sub><sup>2-</sup> odnosno [:O—O:]<sup>2-</sup> (peroksid-ion), NO<sup>+</sup> odnosno [:N≡O:]<sup>+</sup> (nitrozil-ion ili nitrozonijev ion), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (nitrit-ion), NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (amid-ion), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (karbonat-ion), S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (tiosulfat-ion) itd.

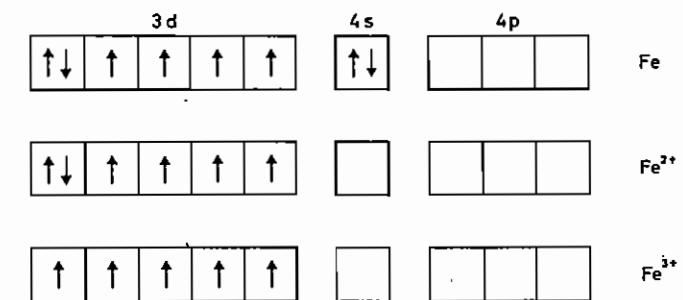
molekule: NH<sub>3</sub> (amonijak), H<sub>2</sub>O (voda), NO (dušik-monoksid), CO (ugljik-monoksid) itd.

**6.13.1.1. Primjena teorije valentne veze.** Prema *teoriji valentne veze* (L. PAULING) vezanjem liganda na centralne atome, odnosno ione nastaju kompleksni ioni, kojih je elektronska konfiguracija jednaka elektronskoj konfiguraciji atoma plemenitih plinova ili blizu nje. To vezanje liganada omogućeno je postojanjem slobodnih s, p i d-orbitala centralnog atoma i hibridizacijom tih orbitala.

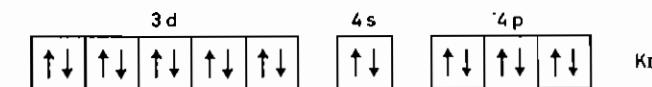
### 6.13. Kompleksni spojevi

Uzmimo kao primjer poznate dvije kompleksne soli K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] i K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Prva sadrži uz ion K<sup>+</sup> kompleksni ion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> a druga ion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. U kompleksnom ionu [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> vezano je za centralni ion Fe<sup>2+</sup> šest iona CN<sup>-</sup>, te je nabojni broj kompleksnog iona (2+) + (6-) = 4-. U kompleksnom ionu [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> je također vezano šest iona CN<sup>-</sup>, ali na centralni ion Fe<sup>3+</sup>, pa je nabojni broj kompleksnog iona (3+) + (6-) = 3-. Takva struktura tih kompleksnih soli, odnosno iona, potvrđena je i rendgenskom strukturnom analizom.

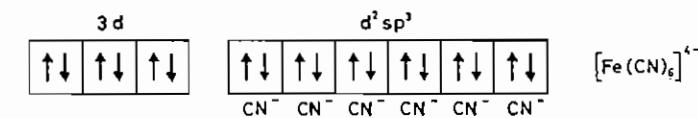
Elektronske konfiguracije atoma Fe, iona Fe<sup>2+</sup> i iona Fe<sup>3+</sup> u najvišim popunjениm kvantnim nivoima jesu:

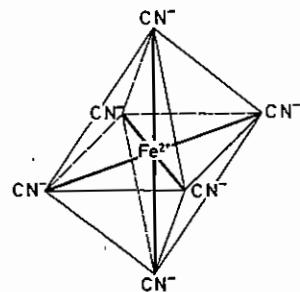


Prema tome, ion Fe<sup>2+</sup> može primiti 12 elektrona u četiri 3d-orbitale, jednu 4s-orbitalu i tri 4p-orbitale, pri čemu nastane stabilna elektronska konfiguracija atoma plemenitog plina kriptona:

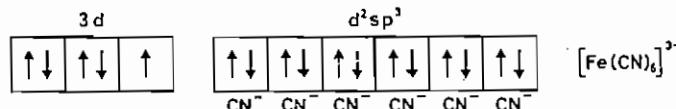


Tih 12 elektrona mogu dati 6 iona CN<sup>-</sup>, tj. svaki po jedan slobodan elektronski par: 6 · 2 = 12 elektrona. 12 elektrona od 6 iona CN<sup>-</sup> i 6 elektrona iona Fe<sup>2+</sup>, tj. ukupno 18 elektrona rasporedi se u 9 orbitala (pet 3d-orbitale, jedna 4s-orbitala i tri 4p-orbitale) tako da rezultira 6 kovalentnih veza između iona Fe<sup>2+</sup> i 6 iona CN<sup>-</sup>. Dakle, 6 elektrona koji ne sudjeluju u vezi popune tri 3d-orbitale, a preostalih 12 elektrona u 6 kovalentnih veza popune dalje dvije 3d-orbitale, jednu 4s-orbitalu i tri 4p-orbitale. Drugim riječima, dolazi do d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-hibridizacije, i šest d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-hibridnih kovalentnih veza usmjerenog je prema šest uglova oktaedra (sl. 6.81):



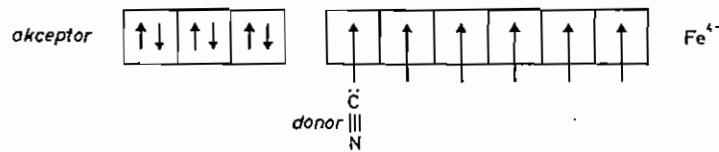
Sl. 6.81. Struktura kompleksnog iona  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 

Kod kompleksnog iona  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  imamo analogno (samo što ovdje nedostaje 1 elektron) ukupno 17 elektrona u 9 orbitala: pet elektrona koji ne sudjeluju u vezi nalaze se u tri 3d-orbitale, a preostalih 12 elektrona iz 6 kovalencija u dvije 3d-orbitale, jednoj 4s-orbitali i tri 4p-orbitale. Dakle, elektronska je konfiguracija iona  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  (jednostavnosti radi prikazane su molekulske orbitale kompleksnog iona atomskim orbitalama centralnog metalnog jona):



Znači da opet imamo oktaedarsku strukturu.

Veza između iona  $Fe^{2+}$  (odnosno  $Fe^{3+}$ ) i iona  $CN^-$  nastala je *donorsko-akceptorskim mehanizmom*, tj. ion  $CN^-$  kao donor dao je elektron ionu  $Fe^{2+}$  kao akceptoru, i iz dva nesparena elektrona (jeden na ionu  $CN^-$  i jedan na ionu  $Fe^{2+}$ ) nastaje  $\sigma$ -veza između iona  $Fe^{2+}$  i iona  $CN^-$ . Atom liganda, koji daje elektron centralnom atomu, naziva se *donorskim atomom* ili *veznim atomom*. Kod iona  $CN^-$  donorski je atom atom ugljika (atom manje elektronegativnosti), tj. njegova slobodna popunjena sp-hibridna orbitala (sl. 6.82.a i b). No time bi se nalazila na atomu Fe četiri negativna naboja  $[Fe^{4-}(CN^0)_6]^{4-}$ , što možemo shematski prikazati ovako:



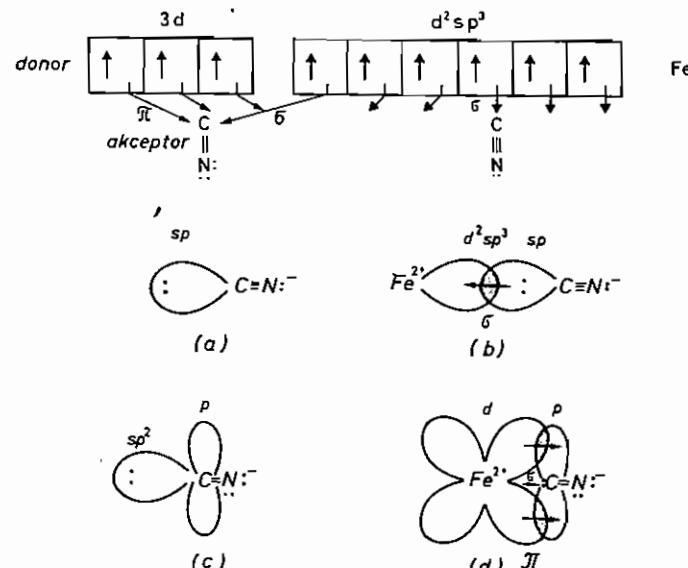
Visok negativni naboј na metalnom atomu (male elektronegativnosti) malo je vjerojatan. Prema Paulingovu »pravilu elektroneutralnosti« ne može se iz energijskih razloga naboј na atomu u kemijskom spoju razlikovati od električne neutralnosti za više od  $\pm 1$  elektrona. U kompleksnom ionu  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  može se elektroneutralnost postići rezonancijom na dva načina. Ekstremne rezonantne strukture

### 6.13. Kompleksni spojevi

iona  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  jesu: ionska struktura  $[Fe^{2+}(CN^-)_6]^{4-}$  i čisto kovalentna struktura  $[Fe^{4-}(CN^0)]^{4-}$  (nastala navedenim donorsko-akceptorskim mehanizmom). Prema tome, stvarna struktura, koja odgovara stvarnoj raspodjeli električnih naboja prema postulatu o elektroneutralnosti, rezonantni je hibrid između tih dviju ekstremnih struktura. Osim toga, nastali kompleksni ion  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  vrlo je stabilan, tako da je veza između iona  $Fe^{2+}$  i iona  $CN^-$  mnogo čvršća nego što odgovara jednostrukoj  $\sigma$ -vezi. Očito, dakle, postoji između centralnog jona i liganda dvostruka veza, tj. i dodatna  $\pi$ -veza. Naime, nastali ion  $Fe^{4-}$  fungira sada kao donor a ion  $CN^-$  kao akceptor, jer ion  $[:C \equiv N:]^-$  može imati i hibridnu strukturu  $[:C = \bar{N}:^-]$  koja mu omogućuje akceptorsko svojstvo. To jest, jedna  $\pi$ -veza između atoma C i N puca, i elektronski par prelazi kao osamljeni par  $sp^2$ -hibridne orbitale (sl. 6.82.c) na atom N, a oslobođena p-orbitala atoma C može primiti elektronski par atomu Fe (sl. 6.82.d), tzv. *povratna*  $\pi$ -veza. Drugim riječima, nastajanjem dvostrukih veza između atoma Fe i atoma C liganda pomiče se negativan naboј s metalnog atoma (male elektronegativnosti) na atom dušika (velike elektronegativnosti):



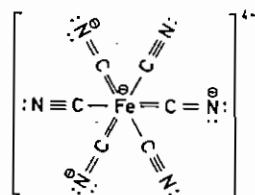
ili shematski

Sl. 6.82. Hibridne strukture iona  $CN^-$  (a) i (c) i nastajanje  $\sigma$ -veze (b) i  $\pi$ -veze (d) između iona  $Fe^{2+}$  i  $CN^-$ 

Prema tome  $\sigma$ -veza prenosi dio elektronskog oblaka na centralni metalni ion ( $Fe^{2+}$ ), čime se povećala akceptorska moć liganda ( $CN^-$ ). Na taj način  $\sigma$ -veza jača  $\pi$ -vezu. Obratno,  $\pi$ -veza prenosi dio elektronskog oblaka na ligand, čime se povećala akceptorska moć centralnog metalnog jona te  $\pi$ -veza jača  $\sigma$ -vezu.

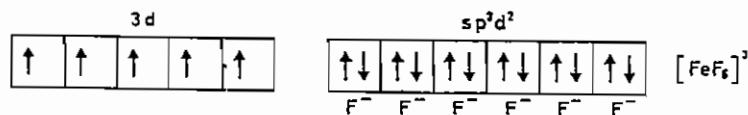
Zbog ovakvog sinergijskog (grč. sinergia znači suradnja u djelovanju) mehanizma stvaranja veze između centralnog metalnog atoma i liganda, takva veza naziva se *sinergijskom vezom*.

Prema tome, stvarna struktura kompleksnog iona  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  rezonantna je struktura svih navedenih, ekstremnih struktura. Njegova svojstva najbolje odgovaraju strukturnoj formuli:



Iz prikazanih elektronskih struktura vidimo da ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ima jedan nespareni elektron, a svi su elektroni iona  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  spareni. To je razlog da je kompleksni spoj  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  slabo paramagnetičan, a  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  je dijamagnetičan.

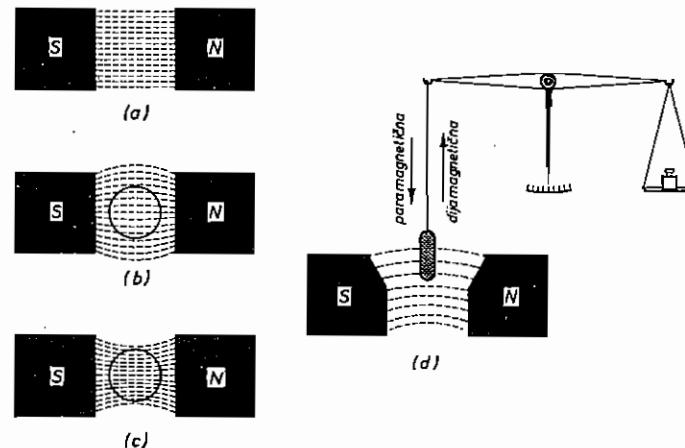
**6.13.1.2. Magnetska svojstva kompleksnih spojeva.** *Određivanje magnetskih svojstava kompleksnih spojeva* je uz rendgensku strukturu analizu, apsorpcijske spektre (v. str. 353) i mjerjenje dipolnog momenta vrlo važno za upoznavanje njihove strukture. Naime, ionu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  po strukturi potpuno analogan ion  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  tako je paramagnetičan, što upotreće na veći broj nesparenih elektrona. Očito, dakle, unutarnje 3d-orbitale iona  $\text{Fe}^{3+}$  ne sudjeluju u vezanju iona  $\text{F}^-$ , već s-, p- i d-orbitale vanjskoga kvantnog nivoa:



Pet nesparenih elektrona u 3d-orbitalama čine taj kompleks jako paramagnetičnim. Šest  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -hibridnih orbitala usmjereno je prema uglovima oktaedra.

*Magnetska svojstva kompleksnih spojeva* — a time i raspored elektrona u d-orbitalama — određujemo mjeranjem njihove *magnetske susceptibilnosti* (sposobnosti primanja). Zbog toga se područje kemijske teorije koje se bavi rješavanjem kemijskih problema mjerenjem magnetizma tvari naziva *magnetokemijskom*. Stavimo li ispitivanu tvar u magnetsko polje (sl. 6.83), ona ili prima (propušta) silnice magnetskog polja manje (sl. 6.83. b) nego vakuum (sl. 6.83. a) ili jače nego vakuum (sl. 6.83. c). U prvom slučaju tvar je *dijamagnetična*, a u drugom *paramagnetična*. Posljedica je takvog vladanja tvari u magnetskom polju da magnetsko polje odbija dijamagnetične i privlači paramagnetične tvari. Zbog toga možemo te efekte mjeriti tzv. *Gouyevom vagonom* (sl. 6.83. d). Dijamagnetična tvar, stavljena između polova jakog elektromagneta (i uravnovešena na vagi), postaje uključivanjem magnetskog polja (propuštanjem električne struje kroz elektromagnet) lakša, a paramagnetična tvar teža. Promjena u težini tvari omogućuje nam da izmjerimo njezinu magnetsku susceptibilnost. U tu svrhu baždari (kalibrira) se uređaj tako

### 6.13. Kompleksni spojevi



Sl. 6.83. Magnetsko polje u vakuumu (a), u prisutnosti dijamagnetične (b) i paramagnetične (c) tvari. Schematski prikaz mjerjenja magnetskog svojstva tvari Gouyevom vagonom (d)

da se u posudicu za uzorak stave tvari poznatih magnetskih susceptibilnosti. Magnetska susceptibilnost paramagnetičnih tvari pozitivna je, a dijamagnetičnih tvari negativna. U kemijskoj se ona obično izražava kao »*molarna susceptibilnost*«, koja se odnosi na jedan mol tvari i označava se  $\chi_m$ .

Razlog je različitom vladanju dijamagnetičnih i paramagnetičnih tvari u magnetskom polju, kako smo već spomenuli, u elektronskoj konfiguraciji njihovih atoma. Zbog gibanja elektrona u atomu nastaje *spinski magnetski moment* i *orbitalni magnetski moment*. Ako su u atomu svi elektroni spareni, poništavaju se spinski magnetski momenti. Ako se tvar nalazi u čvrstom ili tekućem stanju, zbog međusobnog djelovanja poništavaju se i orbitalni magnetski momenti. Takva tvar ne pokazuje prema vanjskom magnetskom polju inducirani magnetski moment. Ako je unesena u vanjsko magnetsko polje, inducira se u njoj magnetsko polje koje je usmjeren protiv vanjskoga magnetskog polja (*Lenzov zakon*) i vanjsko magnetsko polje odbija tvar; ona je dijamagnetična. Međutim, ako atomi sadrže nesparene elektrone, posjeduju spinski magnetski moment. Kod takvih tvari u vanjskom magnetskom polju usmjeravaju se ti clementarni magneti, i to u smjeru s vanjskim magnetskim poljem. Tako se u vanjskom magnetskom polju povlači broj silnica, magnetsko polje privlači tvar; ona je paramagnetična. Naravno, i kod paramagnetičnih tvari postoji dijamagnetični efekt, ali je on znatno manji od paramagnetičnog. Osim toga, dijamagnetska susceptibilnost neovisna je o temperaturi, jer o njoj ne ovisi gibanje elektrona oko jezgre, tj. orbitalni magnetski moment. No, paramagnetska susceptibilnost ovisi o temperaturi. Ona se smanjuje s porastom temperature, jer toplinsko gibanje smanjuje mogućnost orijentiranja elektronskih magnetskih momenata u vanjskom magnetskom polju. Ta ovisnost paramagnetske susceptibilnosti ( $\chi_p$ ) o temperaturi omogućuje određivanje spinskoga magnetskog momenta ( $\mu_s$ ), jer postoji ovaj odnos:

$$\mu_s = 797,7 \mu_B (\chi_p V_m T / \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K})^{1/2},$$

gdje je  $\mu_B$  Bohrov magneton (v. str. 142) i  $V_m$  molarni volumen. Drugim

rijecima, postoji linearan odnos između paramagnetske susceptibilnosti i  $1/T$  (*Curieov zakon*). Iz nagiba pravca dobije se  $\mu_s$ . Postoji i druga metoda za njegovo određivanje — tzv. elektronska spinska rezonancija ili elektronska paramagnetska rezonancija.

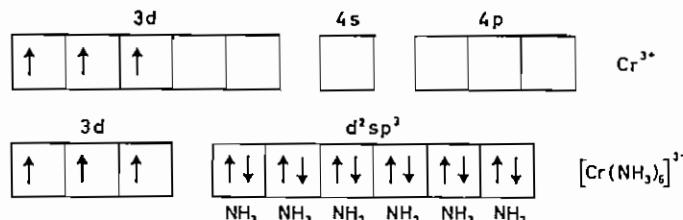
Izmjereni spinski magnetski moment ovisi o broju nesparenih elektrona  $n$  i jednak je:

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \mu_B. \quad (6-29)$$

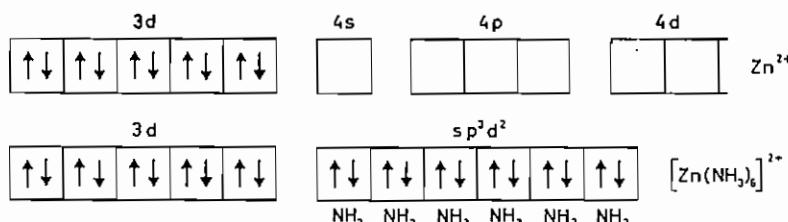
Kako je, na primjer, za kompleksni ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $n = 1$  (v. str. 308), to iz jednadžbe (6-29) slijedi da je  $\mu_s = \sqrt{1(1+2)} \mu_B = 1,73 \mu_B$ , što je stvarno najблиža vrijednost eksperimentalno određenoj vrijednosti  $2,25 \mu_B$ . Analogno je za kompleksni ion  $[\text{FeF}_6]^{3-}$   $n = 5$  (v. str. 310), pa iz jednadžbe (6-29) slijedi da je  $\mu_s = \sqrt{5(5+2)} \mu_B = 5,92 \mu_B$ , što se vrlo dobro slaže s eksperimentalnom vrijednosti  $5,88 \mu_B$ .

Kompleksne, kod kojih su ligandi vezani i za unutarnje d-orbitale centralnog iona nazivamo *unutrašnje-orbitalnim kompleksima*. To su po staroj terminologiji *intersticijarni* ili *unutrašnji kompleksi*. Ako su ligandi vezani samo za vanjske orbitale centralnog iona, nazivamo takve kompleksne *vanjskoorbitalnim kompleksima*. Unutrašnje-orbitalni kompleksi stabilniji su od vanjskoorbitalnih kompleksa, te se prije smatralo da je veza između centralnog iona i liganda kod prvih kovalentnog, a kod drugih ionskog karaktera (odatle im naziv aditivni kompleksi). Sigurno je, međutim, da je svaka koordinativna veza kovalentna veza sa stanicama ionskim karakterom.

S obzirom na magnetska svojstva razlikujemo *niskospinske kompleksne* ili kompleksne sa sparenim spinovima, kao što su npr.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  i  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , i *visokospinske kompleksne* ili kompleksne sa slobodnim spinovima, kao što je  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ . Tako je kompleks  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  visokospinski unutrašnje-orbitalni kompleks:

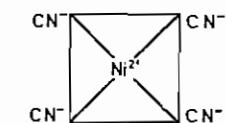


dok je kompleks  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  niskospinski vanjskoorbitalni kompleks:



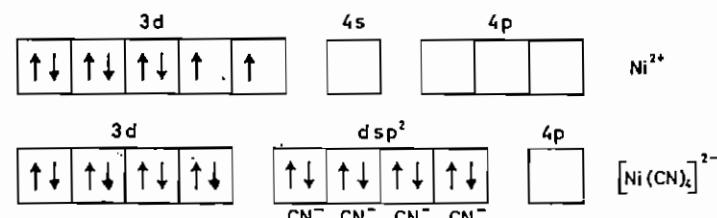
### 6.13. Kompleksni spojevi

Iz navedenih primjera vidimo da struktura kompleksa ovisi ne samo o elektronskoj strukturi centralnog iona, tj. o slobodnim orbitalama koje stoje na raspolažanju za vezu, već i o prirodi liganda. Ion  $\text{Fe}^{3+}$  daje s ionom  $\text{CN}^-$  unutrašnje-orbitalni, a sa ionom  $\text{F}^-$  vanjskoorbitalni kompleks. Osim toga, u nekim je slučajevima oko centralnog iona koordinirano manje liganda nego što odgovara broju slobodnih orbitala. Tako ion  $\text{Ni}^{2+}$  veže samo četiri iona  $\text{CN}^-$

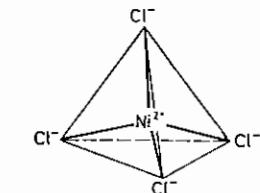


Sl. 6.84. Struktura kompleksnog iona  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

u vrlo stabilan dijamagnetični kompleks  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  s kvadratnim rasporedom iona  $\text{CN}^-$  oko iona  $\text{Ni}^{2+}$  (sl. 6.84). U ovom slučaju centralni ion iskorištava za vezu četiri *dsp<sup>2</sup>-hibridne orbitale*, pri čemu je svih 8 elektrona iona  $\text{Ni}^{2+}$  sparenog:

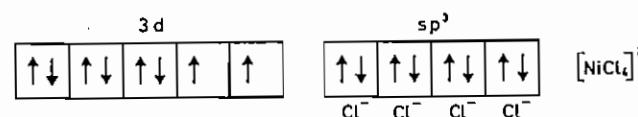


Međutim, po sastavu analogni kompleks  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  paramagnetičan je, s tetraedarski koordiniranim ligandima oko centralnog iona (sl. 6.85). Dakle, u

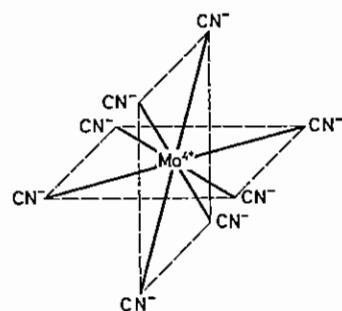


Sl. 6.85. Struktura kompleksnog iona  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

ovom slučaju iskorištava ion  $\text{Ni}^{2+}$  četiri *sp<sup>3</sup>-hibridne orbitale*, te dva nesparena elektrona u 3d-orbitalama čine kompleks paramagnetičnim:

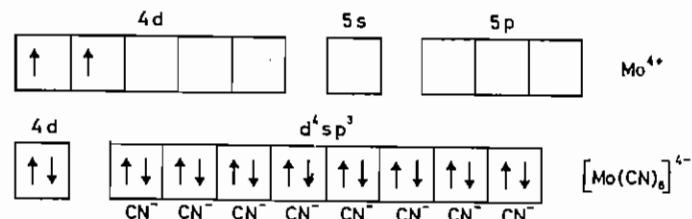


*Veliki centralni ioni* mogu koordinirati i veći broj liganada (vidi i dalje) od dosad spomenutih šest. Tako ion  $\text{Mo}^{4+}$  daje s ionima  $\text{CN}^-$  dijamagnetični kom-

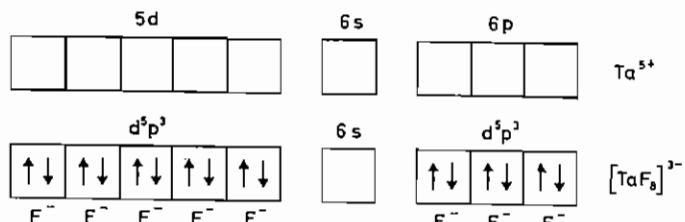


Sl. 6.86. Struktura kompleksnog iona  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  - Sl. 6.87. Struktura kompleksnog iona  $[\text{TaF}_8]^{3-}$

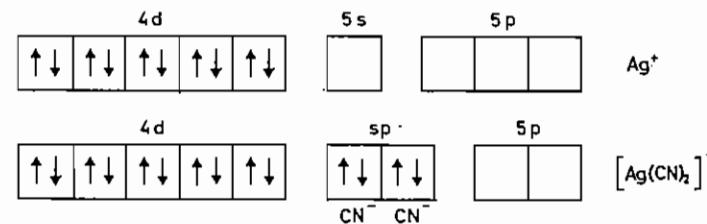
pleks sastava  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ . Ioni  $\text{CN}^-$  grupirani su oko  $\text{Mo}^{4+}$  na uglovima dodekaedra (sl. 6.86) i vezani su s njime  $d^4sp^3$ -hbridnim orbitalama:



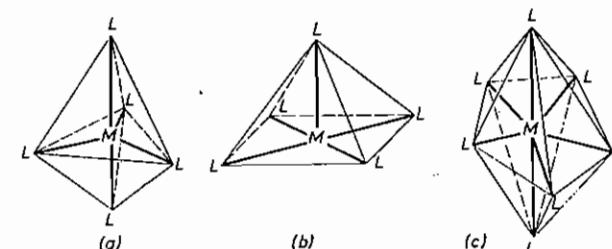
Ion  $\text{Ta}^{5+}$  također koordinira osam liganada u kompleksu  $[\text{TaF}_8]^{3-}$  s kvadratno-antiprzičkim rasporedom (sl. 6.87) iona  $\text{F}^-$  oko iona  $\text{Ta}^{5+}$  te u ovom slučaju postoji  $d^5p^3$ -hbridizacija:



Vrlo su rijetki kompleksi s koordinacijskim brojem 2, i čine ih monovalentni ioni  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Au}^+$  s popunjnjim unutarnjim d-orbitalama ( $4\text{d}^{10}$  odnosno  $5\text{d}^{10}$ ). Takvi su kompleksi  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  i  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Oni su dijamagnetični i linearne strukture, na primjer  $[\text{:N}\equiv\text{C}-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}:]$ , tj. centralni ion iskorištava za vezu dvije sp-hbridne orbitale:



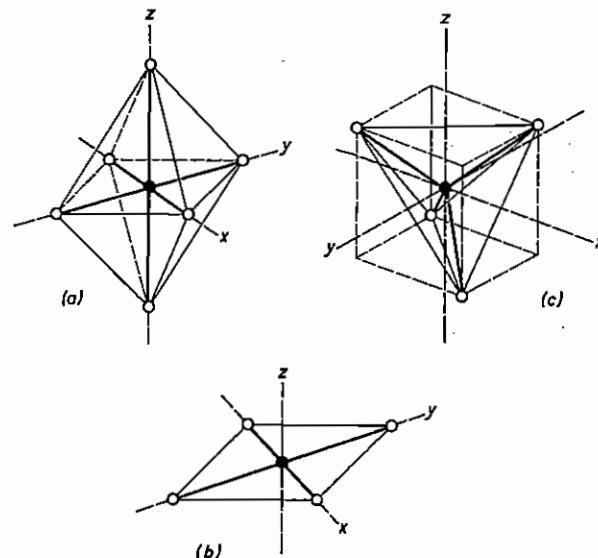
Osim s *parnim* koordinacijskim brojem (2, 4, 6 i 8) postoje kompleksi i s *neparnim* brojem koordinacije (3, 5 i 7). Kod koordinacijskog broja 5 može biti  $dsp^3$ -hbridizacija ili  $sp^3d$ -hbridizacija s prostornim razmještajem liganda na uglovima trigonske bipiramide ili kvadratne piramide (sl. 6.88). Kod koordinacijskog broja 7 npr.  $[\text{UF}_7]^{3-}$ , postoji  $d^3sp^3$ -hbridizacija, i ligandi se nalaze na uglovima pentagonske bipiramide (sl. 6.88). Koordinacijski broj 3 vrlo je rijedak i u tom slučaju su ligandi trokutasto razmješteni oko centralnog iona, tj. postoji  $sp^2$ -hbridizacija.



Sl. 6.88. Prostorni razmještaj liganda (L) oko centralnog atoma (M): (a) trigonska bipiramida, (b) kvadratna piramida, (c) pentagonska bipiramida

6.13.1.3. Teorija ligandnog polja. Vidjeli smo da struktura kompleksa, a odatle i njegova svojstva ovise o elektronskoj strukturi centralnog iona, ali i o prirodi liganda, jer jedan te isti centralni ion može graditi s različitim ligandima kompleksne različite strukture. Utjecaj elektronske strukture centralnog iona i prirode liganda na sastav i strukturu kompleksa tumači *teorija ligandnog polja* (BETHE, VAN VLECK, MULLIKEN i ORGEL). Ona se razvila isključivo iz elektrostatske *teorije kristalnog polja* (elektrostatsko polje u ionskoj kristalnoj rešetki) primjenom teorije molekulskih orbitala (tj. kovalentna veza je elektrostatskog i kovalentnog karaktera).

Premda teoriji ligandnog polja kompleks se sastoji od centralnog metalnog kationa, koji je okružen anionima ili negativnim krajem dipolnih molekula. Na taj način su elektroni centralnog metalnog iona pod utjecajem električnog polja elektrona liganda. Osobito su pod utjecajem električnog polja liganda elektroni u d-orbitalama metalnog iona, pogotovo oni u d-orbitalama koje su djelomično ispunjene. Znamo (v. str. 158) da su d-orbitale različito usmjerene u prostoru, tj. različite su vrste simetrije (v. str. 325. i sl. 6.97): jedna uzduž osi x i y ( $d_{xz}$ ), druga uzduž osi z ( $d_{yz}$ ), treća između osi x i y ( $d_{xy}$ ), četvrta između osi x i z ( $d_{xz}$ ) i peta između osi y i z ( $d_{yz}$ ). Zbog te različitosti

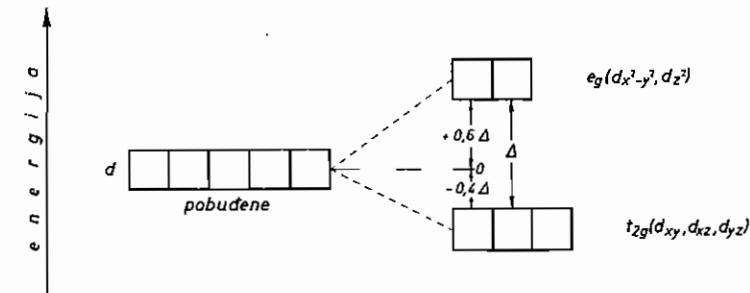


Sl. 6.89. Oktaedarski (a), kvadratni (b) i tetraedarski (c) raspored liganada oko centralnog iona

usmjerenosti u prostoru ovisi utjecajem električnog polja liganda na pojedine d-orbitale o prostornom rasporedu liganda oko centralnog iona, odnosno o broju koordiniranih liganada, odnosno o koordinacijskom broju centralnog iona.

Promotrimo sada, kako djeluje ligandno polje na d-orbitale centralnog metalnog iona kada je prostorni raspored liganada oko centralnog iona oktaedarski, tetraedarski i kvadratni (sl. 6.89). d-orbitale slobodnog centralnog iona su iste energije, tj. degenerirane su. U prisutnosti liganda, zbog elektrostatskog odbijanja između liganda i d-orbitala, raste energija degeneriranih d-orbitala i nastaje pet pobudnih, degeneriranih d-orbitala. Kada je *prostorni raspored liganada oktaedarski*, tj. ligandi se nalaze na osima x, y i z (v. sl. 6.89. a), onda ligandno polje jače djeluje na d-orbitale, koje se protežu uzduž osi x, y i z, tj. elektroni u orbitalama  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  ( $E_g$ -simetrije, str. 326) moraju imati veću energiju od elektrona u ostale tri orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  ( $T_{2g}$ -simetrije, str. 326), koje leže između osi x, y i z. Drugim riječima: d-orbitale se energijski cijepaju pod utjecajem oktaedarskog ligandog polja na dvije (dublet) s višom energijom ( $e_g$  ili d<sub>2</sub> skupina) i tri (triplet) s nižom energijom ( $t_{2g}$  ili d<sub>3</sub> skupina), kako je prikazano na sl. 6.90.

Razlika u energiji  $\Delta$  (ili  $10 Dq$ ) između  $t_{2g}$  i  $e_g$  orbitala, tzv. *energija cijepanja* ili *razdvajanja*, iznosi preko 100 kJ/mol. Ona je to veća što je veća gustoća elektrona liganda kojima djeluje na d-orbitale centralnog iona. Zbog toga jače cijepaju energijske nivoje d-orbitala ligandi kojima se slobodni elektronski parovi nalaze u velikim i usmjerenim orbitalama, pa se lako daju centralnom metalnom ionu ( $CN^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ). Manje djeluju ligandi s kompaktnim orbitalama u kojima su elektroni čvrsto vezani, kao što su anioni jako elektronegativnih halo-



Sl. 6.90. Cijepanje energijskih nivoa pobudnih, degeneriranih d-orbitala u oktaedarskom ligandnom polju

genih atoma ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  i  $I^-$ ). Samo cijepanje energijskih nivoa d-orbitala raste u nizu:  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $H_2O$ , »en«,  $NO_2^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ . Od halogenid-iona najjače djeluje  $F^-$  a najslabije  $I^-$ , usprkos jačoj elektronegativnosti atoma F, jer je ion  $F^-$  najmanji pa je na njemu najveća gustoća naboja. Energija cijepanja određuje se iz apsorpcijskih spektara kompleksa (v. str. 359). Energija cijepanja  $\Delta$  označuje se i s produkтом  $10Dq$  zbog toga, jer ovisi o naboju (odnosno dipolnom momentu) liganda,  $q$  i o sklonosti polarizaciji centralnog metalnog iona,  $D$  (v. str. 344).

Kako je ligandno polje to jače što je ligand bliži centralnom metalnom ionu, tj. što je čvrše vezan, to možemo zaključiti da energija cijepanja  $\Delta$  ovisi i o vrsti i naboju centralnog metalnog iona. Ako je posrijedi ista vrsta liganda i ako je broj elektrona u d-orbitalama isti (v. niže), onda je energija cijepanja veća ako je viši naboј metalnog iona (jače elektrostatsko privlačenje između metalnog iona i liganda). Tako, na primjer, ioni  $V^{2+}$  i  $Cr^{3+}$  imaju isti broj elektrona u 3d-orbitalama (tri). Njima odgovarajući kompleksni ioni  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  i  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  imaju energije cijepanja 152,3 kJ/mol, odnosno 199,2 kJ/mol.

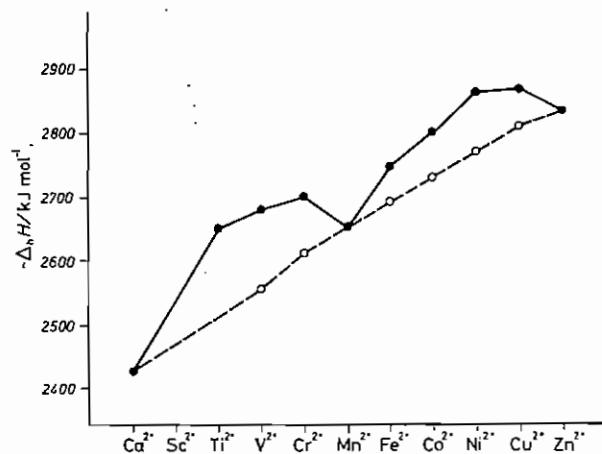
Ako je ukupna energija cijepanja  $\Delta$  (ili  $10 Dq$ ), onda je niži energijski nivo ( $t_{2g}$ )  $\frac{2}{5} \Delta$  ili  $0,4 \Delta$  (ili  $4 Dq$ ), a viši energijski nivo ( $e_g$ ) je  $\frac{3}{5} \Delta$  ili  $0,6 \Delta$  (ili  $6 Dq$ ). To jest, sniženje energije  $t_{2g}$  orbitala mora biti jednako porastu energije  $e_g$  orbitala (u omjeru 2 : 3). Dakle, s obzirom na prosječnu energiju svih pet d-orbitala (koja je na sl. 6.90. označena horizontalnom isprekidanim crtom) energija nižeg nivoa niža je za  $-0,4 \Delta$  a energija višeg nivoa viša je za  $+0,6 \Delta$ .

Znači, energija svakog elektrona koji se nalazi u  $t_{2g}$  nivou niža je za  $-0,4 \Delta$ , tj. elektron je u tom energijskom nivou stabilniji nego što bi bio kad cijepanja energijskih nivoa ne bi bilo. S druge strane, energija svakog elektrona u  $e_g$  nivou viša je za  $+0,6 \Delta$ , i elektron je manje stabilan nego što je bio u odsustnosti cijepanja nivoa. Drugim riječima, cijepanjem energijskog nivoa degeneriranih (pobudnih) d-orbitala centralnoga metalnog iona u ligandnom polju dolazi do određenog stabiliziranja nastalog kompleksa. Očito da *energija stabiliziranja ligandnog polja* (engl. ligand field stabilization energy, ili skraćeno LFSE) ovisi o broju elektrona u nižem ( $t_{2g}$ ) i višem ( $e_g$ ) energijskom nivou. Kako stabilizaciji kompleksa pridonosi svaki elektron u  $t_{2g}$  nivou sa  $-0,4 \Delta$ , a svaki elektron u

$e_g$  nivou sa  $+0,6 \Delta$  (tj. smanjenje stabilizacije ili »destabilizacija«), onda je energija stabiliziranja ligandnog polja (skraćeno *ESLP*)

$$ESLP = [n_{t_{2g}} \cdot (-2/5 \Delta) + n_{e_g} \cdot (3/5 \Delta)], \quad (6-30)$$

gdje je  $n_{t_{2g}}$  broj elektrona u  $t_{2g}$  nivou a  $n_{e_g}$  je broj elektrona u  $e_g$  nivou. Međutim, to vrijedi samo ako cijepanjem energijskog nivoa d-orbitala ne dolazi do sparivanja elektrona (vidjeli smo, na primjer, da kod kompleksnog iona  $[FeF_6]^{3-}$  ne dolazi do sparivanja d-elektrona, dok kod iona  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  dolazi). Naime, za sparivanje elektrona mora se dovesti *energija sparivanja elektrona* ( $\Pi$ ) zbog međusobnog elektrostatskog odbijanja elektrona. Ako se, dakle, ne sparivaju elektroni (v. str. 319), može se izrazom (6-30) izračunati *ESLP* kao funkcija broja elektrona u  $t_{2g}$  i  $e_g$  nivoima. Rezultat takvog jednostavnog računa dan je u tablici 6-IV za neke ione metala četvrte periode periodnog sistema. Vidimo da se ioni s jednakom popunjenošću nivoima, tj. elektronske konfiguracije  $t_{2g}^3 e_g^2$  i  $t_{2g}^6 e_g^4$ , ne stabiliziraju ligandnim poljem, jer se stabilizacija  $t_{2g}$  nivoom poništava destabilizacijom  $e_g$  nivoom. Svi ostali metalni ioni stabiliziraju se u ligandnom polju (*ESLP* je negativna). Nadalje, vidimo da *ESLP* raste promatramo li, na primjer, divalentne ione, do  $V^{2+}$ . Zatim je jednaka nuli kod  $Mn^{2+}$  i opet raste do  $Ni^{2+}$ , a kod  $Zn^{2+}$  je ponovno jednaka nuli. Drugim riječima, postoje dva energijska maksimuma. Da su ova teoretska predviđanja točna, pokazuju eksperimentalni rezultati. Tako se pri nastajanju kompleksa koje daju divalentni ioni od  $Ca^{2+}$  do  $Zn^{2+}$  s molekulama vode oslobađaju određene količine toplinske energije, koju nazivamo *topljinom* odnosno *entalpijom hidratacije*,  $-\Delta_h H$ . Nanesemo li  $-\Delta_h H$  u koordinatni sustav kao ordinatu, a kao apscisu rastući redni broj atoma od Ca do Zn (ili jednostavno njihove simbole), dobivamo krivulju s dva maksimuma, jedan kod  $V^{2+}$  i drugi kod  $Ni^{2+}$ , i s tri minimuma kod  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  (sl. 6.91).



Sl. 6.91. Promjena entalpije hidratacije divalentnih metalnih iona kao funkcija atomskog broja (•) i utjecaj energije stabiliziranja ligandnog polja uz toplinu hidratacije (○)

### 6.13. Kompleksni spojevi

Izračunamo li sada iz eksperimentalno određenih  $\Delta$  odgovarajuće *ESLP* (kako je dano u tablici 6-IV) i njih odbijemo od odgovarajućih  $-\Delta_h H$ , dobijemo energiju vezanja molekula vode na navedene divalentne ione u odsutnosti ligandnog polja. To je tzv. *korigirana entalpija hidratacije*, koja se oslobađa zbog posve elektrostatskog vezanja dipolnih molekula vode za metalni ion. Na sl. 6.91. nanesene su korigirane entalpije hidratacije, i one približno leže na praveu (ispredidanu crtu), tj.

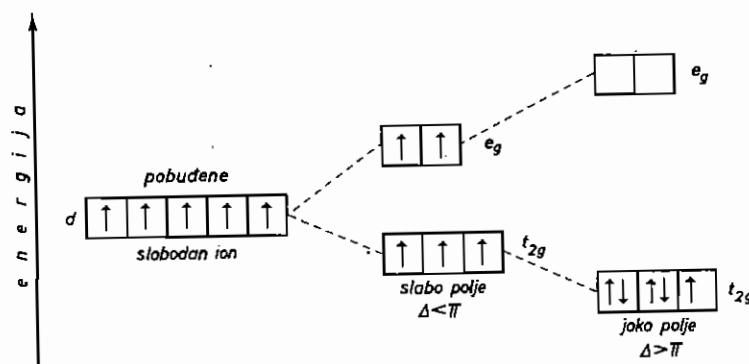
TABLICA 6-IV  
Energija stabilizacije ligandnog polja (*ESLP*) kao funkcija broja elektrona u  $t_{2g}$  i  $e_g$  nivoima

Ion	Broj d-elektrona	Broj elektrona u		<i>ESLP</i>
		$t_{2g}$ nivou	$e_g$ nivou	
Ca <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup>	0	0	0	0
Ti <sup>3+</sup>	1	1	0	-0,44
Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	2	2	0	-0,84
V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	3	3	0	-1,24
Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	4	3	1	-0,64
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	5	3	2	0
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	6	4	2	-0,44
Co <sup>2+</sup>	7	5	2	-0,84
Ni <sup>2+</sup>	8	6	2	-1,24
Cu <sup>2+</sup>	9	6	3	-0,64
Zn <sup>2+</sup> , Ga <sup>3+</sup>	10	6	4	0

linearno rastu s porastom atomskog broja, odnosno s opadanjem radijusa iona. To je, kako ćemo vidjeti (v. str. 342), potpuno u skladu s utjecajem ionskog potencijala, odnosno polarizacije na stabilnost kompleksa.

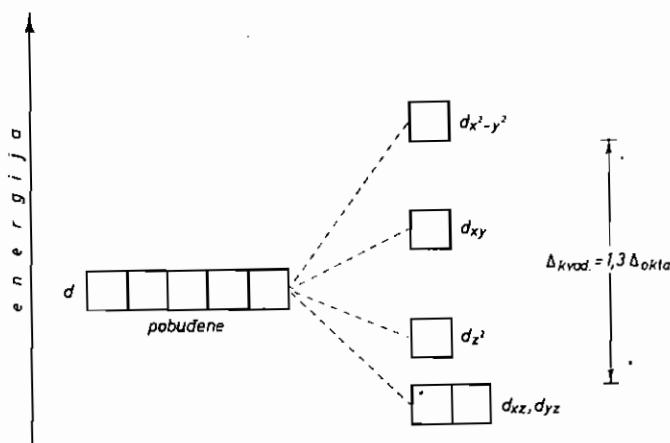
Što je jače ligandno polje, to je veća energija cijepanja ( $\Delta$ ). Ako je ligandno polje slabo (npr. uz ion  $F^-$ ), energija razdvajanja je malena i d-elektroni centralnog metalnog iona mogu se rasporediti u  $t_{2g}$  i  $e_g$  nivoi bez sparivanja elektrona, ako je energija cijepanja manja od energije sparivanja ( $\Pi$ ). Međutim, ako je ligandno polje jako (npr. uz ion  $CN^-$ ), energija cijepanja je velika. Ako je veća od energije sparivanja, elektroni će se rasporediti uz sparivanje u energijski niži  $t_{2g}$  nivo. Na taj način preostaje slobodan viši  $e_g$  nivo i stoji na raspolažanju za vezanje liganda. Uz slabo ligandno polje može biti okupiran i viši  $e_g$  nivo pa d-orbitale ne mogu služiti za vezu s ligandom. U tom slučaju ligand se veže pomoću vanjskih s-orbitala i p-orbitala i kompleks je manje stabilan. Tako za slučaj centralnog iona  $Fe^{3+}$  sa 5 nesparennih elektrona u 3 d-orbitalama imamo u prisutnosti slabog ( $F^-$ ) i jakog ( $CN^-$ ) ligandnog polja razmjestač elektrona u  $t_{2g}$  i  $e_g$  nivoima, kako je prikazano na sl. 6.92. Drugim riječima, ion  $Fe^{3+}$  (a i svaki drugi ion analogne elektronske konfiguracije s nepotpunim d-orbitalama) daje s ligandima slabog ligandnog polja ( $\Delta < \Pi$ ) vanjskoorbitalne komplekse ( $sp^3d^2$ -hbridizacija) koji su paramagnetični (npr.  $[FeF_6]^{3-}$ ), dok sa ligandima jakoga ligandnog polja ( $\Delta > \Pi$ ) daje unutrašnje-orbitalne komplekse ( $d^2sp^3$ -hbridizacija), koji su dijamagnetični, odnosno nisko-spinski kompleksi (npr.  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ) i mnogo su stabilniji.

Nadalje je cijepanje d-orbitala jače kod liganada koji mogu stvarati s centralnim ionom dodatnu  $\pi$ -vezu (ion  $CN^-$ , organski ligandi s atomom sumpora ili scelena ili fosfora ili arsenika, organski aromatski ligandi itd.), jer ona smanjuje udaljenost između centralnoga metalnog iona i liganda i time jača ligandno polje.

Sl. 6.92. Cijepanje energijskih nivoa d-orbitala iona  $\text{Fe}^{3+}$  u slabom i jakom ligandnom polju

Kod kvadratnog rasporeda liganada oko centralnog iona dva liganda se nalaze na osi  $x$  i dva na osi  $y$  (v. sl. 6.89). Prema tome, maksimalno djelovanje ligandnog polja bit će na d-orbitalu koja se proteže uzduž osi  $x$  i  $y$  a to je  $d_{x^2-y^2}$ , a zatim na orbitalu  $d_{xy}$  koja se nalazi između osi  $x$  i  $y$ . Utjecaj ligandnog polja na orbitale  $d_x$ ,  $d_y$  i  $d_{xz}$ , koje se protežu uzduž osi  $z$ , odnosno između osi  $y$  i  $z$  te  $x$  i  $z$ , najmanje je (ako postoji nešto veći utjecaj ligandnog polja na »prsten«  $d_z$ -orbitale). Prema tome, u kvadratnom ligandnom polju postoji cijepanje energijskih nivoa pobudenih degeneriranih d-orbitala centralnoga metalnog iona, kako je prikazano na sl. 6.93. Ukupna energija cijepanja  $\Delta_{\text{kvadr.}}$  veća je nego kod oktaedarske koordinacije:

$$\Delta_{\text{kvadr.}} = 1,3 \Delta_{\text{okta.}}$$



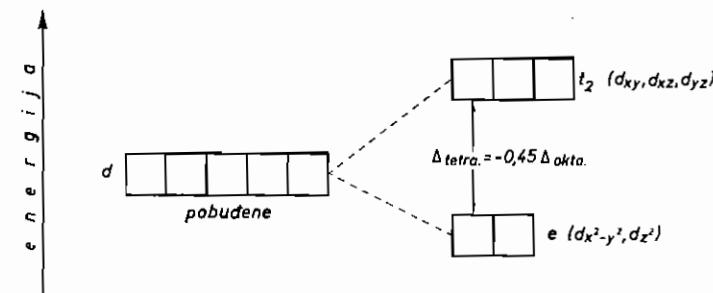
Sl. 6.93. Cijepanje energijskih nivoa pobudenih, degeneriranih d-orbitala u kvadratnom ligandnom polju

Orbitala  $d_{x^2-y^2}$  centralnoga metalnog iona, koja je usmjerena izravno prema ligandima, ima vrlo visoku energiju, te je ovakvo energijsko cijepanje d-orbitala moguće samo u jakom ligandnom polju (npr. iona  $\text{CN}^-$ ). U tom slučaju se elektroni centralnoga metalnog iona ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  i  $\text{Au}^{3+}$  s osam elektrona u d-orbitalama) sparaju u četiri energijski niže orbitale, a energijski bogata i najmanje stabilna  $d_{x^2-y^2}$ -orbitala ostaje slobodna za vezu s ligandom, odnosno za  $dsp^2$ -hibridizaciju (npr. u kompleksu  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ). Kako se kod kvadratnog rasporeda liganda oko centralnog iona nalazi velika gustoća elektrona u smjerovima okomitim na ravninu kompleksa, to je u tom smjeru i veliko odbijanje ostalih liganada, koji bi se još mogli smjestiti oko centralnog iona (u oktaedarskom razmještaju), te se daljnji ligandi ne mogu vezati, tj. kvadratna se struktura stabilizira. Međutim, ako je ligandno polje slabo (s  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  itd.), ne može doći do stvaranja navedenog kvadratnog ligandnog polja, već nastaje oktaedarsko (npr.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ) ili tetraedarsko ligandno polje (npr.  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ). Ovo posljednje nastaje ako su ligandi veliki i elektronegativni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{J}^-$ ) te se međusobno elektrostatski odbijaju i zbog toga je pogodniji tetraedarski prostorni raspored (v. str. 335).

Kod tetraedarske koordinacije ligandi se nalaze između osi  $x$ ,  $y$  i  $z$  (v. sl. 6.89), te ligandno polje maksimalno djeluje na d-orbitale koje se prostiru između osi  $x$ ,  $y$  i  $z$ , tj. na  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  ( $t_2$  ili  $d_e$ -orbitale; v. str. 326). Prema tome, u tetraedarskom polju cijepaju se energijski nivoi d-orbitala centralnog iona na tri energijski bogatije  $t_2$  orbitale i dvije energijski niže  $e$  (ili  $d_e$ ) orbitale ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$ ), tj. upravo obratno nego u oktaedarskom ligandnom polju (sl. 6.94). Zbog manjeg broja liganda energija cijepanja  $\Delta_{\text{tetra.}}$  manja je nego kod oktaedarske koordinacije. Ako je ligand istog naboja i na istoj udaljenosti, onda vrijedi odnos:

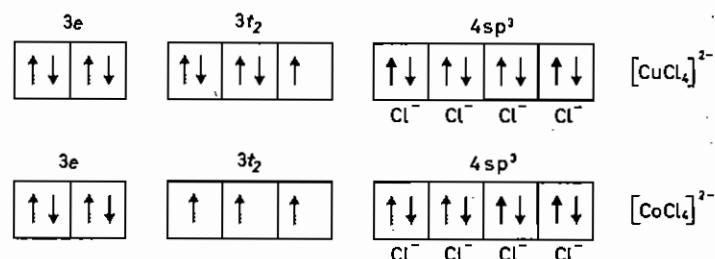
$$\Delta_{\text{tetra.}} = -0,45 \Delta_{\text{okta.}}$$

gdje negativni predznak pokazuje da su nivoi  $e$  i  $t_2$  obrnuti.



Sl. 6.94. Cijepanje energijskih nivoa pobudenih, degeneriranih d-orbitala u tetraedarskom ligandnom polju

Tetraedarsko ligandno polje imamo kod kompleksa  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  i  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ :

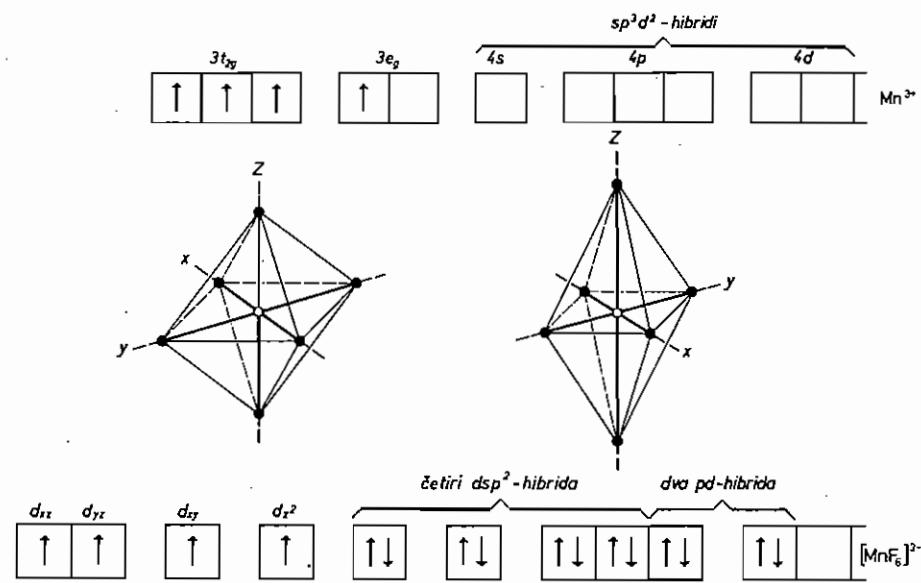


Ovdje ne nastaju unutrašnje-orbitalni kompleksi (tj.  $d^2sp^3$ -hibridi kod iona  $Co^{2+}$  i  $d\bar{s}^2$ -hibridi kod iona  $Cu^{2+}$ , kako bi se očekivalo), jer bi se u takvom slučaju morao 1 elektron iz 3d-orbitale promaknuti u višu 4d ili 5s-orbitalu (da se oslobođe za vezu s ligandima dvije  $t_{2g}$ -orbitale kod  $Co^{2+}$ , odnosno jedna  $t_{2g}$ -orbitala kod  $Cu^{2+}$ ). No, za to je potrebno previše energije, i time bi nastali takvi kompleksi koji bi svoj visokoenergijski elektron lako otpuštili (jako reduktivni ioni), što nije slučaj.

Iako ion  $Ni^{2+}$  daje s ionima  $Cl^-$  tetraedarski koordiniranu strukturu  $[NiCl_4]^{2-}$  iz razloga koje smo spomenuli, analogni ion  $Pt^{2+}$  daje s ionima  $Cl^-$  kompleks  $[PtCl_4]^{2-}$  s kvadratnim rasporedom liganada. To je zato što ioni  $Cl^-$  jače cijepaju energijske nivoje (veća  $\Delta$ , odnosno  $\Delta > \Pi$ ) d-orbitala većega centralnog iona (koji se lakše polarizira).

U nekim slučajevima dolazi i do *odstupanja od pravilne strukture*, tj. od simetrije. Tako umjesto oktaedarske strukture  $ML_6$  (svih šest veza su jednakoduge) postoji *tetragonska struktura*, u kojoj su četiri veze jednake duljine u istoj ravnini (kvadratni raspored četiriju liganada), a dvije veze, koje su okomite na tu ravninu, znatno su dulje ili kraće. Takav slučaj postoji, npr., kod visokospinskog kompleksa  $[MnF_6]^{3-}$  (sl. 6.95).

Spomenuti efekti pojavljuju se kod kompleksa s eentralnim metalnim ionom, kojemu su d-orbitale nejednoliko popunjene (npr.  $Mn^{3+}$  i  $Cu^{2+}$ ). Naime, jednoliko popunjene d-orbitale, bilo s po jednim elektronom u svakoj od pet d-orbitala (konfiguracija  $d^5$ , odnosno  $t_{2g}^1 e_g^2$ ) ili s dva elektrona u svakoj d-orbitali (konfiguracija  $d^{10}$ ), daju sferno simetričan elektronski oblak. Dakle, manji ili veći broj elektrona u d-orbitalama od konfiguracije  $d^5$  mora iskriviti simetriju. Zato kod visokospinske konfiguracije  $d^4$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) i  $d^9$  ( $t_{2g}^6 e_g^3$ ) postoji tako iskrivljena simetrija. Iskrivljene simetrije se očekuju (iako to nije nadeno) i kod visokospinskih konfiguracija  $d^1$  i  $d^6$  kao i  $d^2$  i  $d^7$ . Naprotiv, kod visokospinske konfiguracije  $d^3$  i  $d^8$  ( $t_{2g}^5$  i  $t_{2g}^6 e_g^2$ ) kao i kod niskospinske konfiguracije  $d^6$  ( $t_{2g}^6$ ) ne dolazi do iskrivljena simetrije, jer je svaki od šest liganda (u oktaedarskoj strukturi) blizu dvjema  $t_{2g}$ -orbitalama pa ne postoji tendencija iskrivljena strukture. Naime, prema *Jahn-Tellerovu teoremu* iskrivljuje se određena simetrija da se ukloni degeneriranost elektronskog stanja (koja čini sistem energijski vrlo nestabilnim) dalnjim cijepanjem energijskih nivoa. Time se sistem stabilizira, jer se snižuje energija centralnog metalnog iona. Vidjeli smo (sl. 6.90) da posve oktaedarsko ligandno polje daje dva degenerirana energijska nivoa ( $t_{2g}$  i  $e_g$ ). Njima odgovara, kako ćemo kasnije vidjeti (v. str. 360), jedna linija u apsorpcijskom spektru koja nastaje prijelaz-



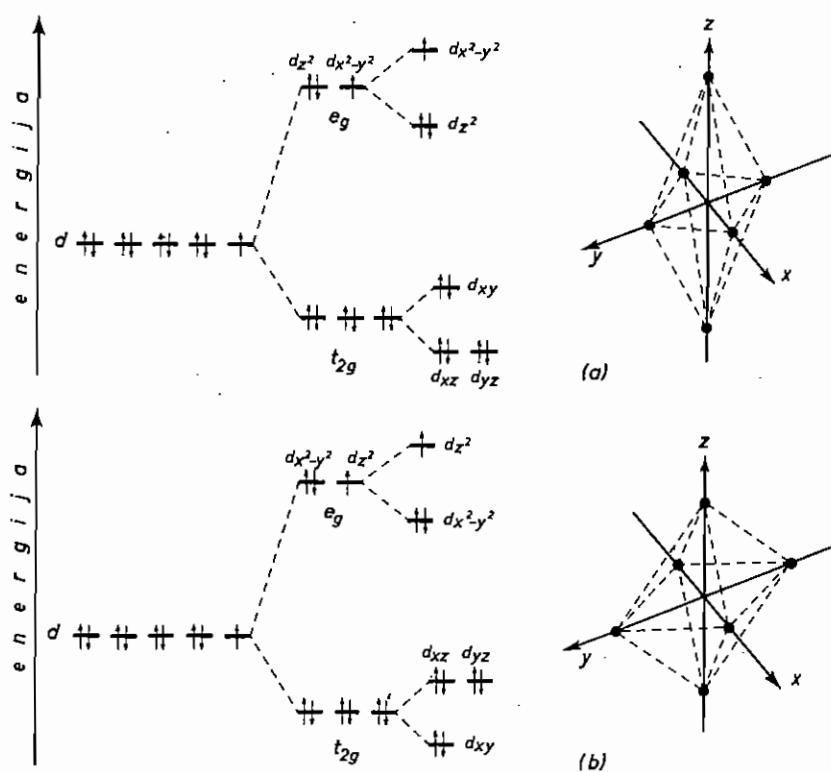
Sl. 6.95. Odstupanje od pravilne oktaedarske simetrije kod kompleksnog iona  $[MnF_6]^{3-}$  zom elektrona iz  $t_{2g}$  i  $e_g$  nivo. Kako prilikom iskrivljjenja simetrije nastaje više spektralnih linija, očito je da mora postojati više energijskih nivoa koji su nastali dalnjim cijepanjem degeneriranih nivoa  $e_g$  i  $t_{2g}$ .

Uzmimo kao primjer iskrivljene simetrije, tj. *Jahn-Tellerova efekta*, kompleks koji sadrže eentralni metalni ion  $Cu^{2+}$ . Devet elektrona u oktaedarskom ligandnom polju raspoređeno je tako da je elektronska konfiguracija  $t_{2g}^6 e_g^3$ . No, elektronska konfiguracija u  $e_g$  nivou može biti:

$$A : d_{x^2-y^2}^1 d_z^2$$

$$B : d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^1$$

Uz elektronsku konfiguraciju A dva liganda koji se nalaze uzduž osi z (sl. 6.96. a) jače su zaštićena od naboja jezgre centralnog metalnog iona, koji je zasjenjen sa 2 elektrona u  $d_{z^2}$ -orbitali. Isto tako dva elektrona u  $d_{x^2-y^2}$ -orbitali jače odbijaju dva liganda na osi z nego što jedan elektron u  $d_{x^2-y^2}$ -orbitali odbija četiri liganda na osima x i y. Zbog toga su ta dva liganda na osi z slabije vezana pa se izdužuje oktaedarska struktura u tetagonalnu s dvije dulje i četiri kraće veze. Na taj način smanji se energija  $d_{z^2}$ -orbitale, a isto tako i orbitala  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ . Istodobno poraste energija orbitala  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy}$  zbog primicanja liganada uzduž osi x i y, jer jedan elektron u orbitali  $d_{x^2-y^2}$  slabije zasjenjuje naboje jezgre centralnog metalnog iona, a i smanjile su se odbojne sile s ligandima uzduž osi z. Drugim riječima, takvim iskrivljenjem oktaedarske simetrije došlo je do daljnje cijepanja energijskih nivoa  $e_g$  i  $t_{2g}$ , tj. do Jahn-Tellerova efekta (sl. 6.96). Ukupni efekt je sniženje energije centralnog metalnog iona i *stabiliziranje kompleksa*.

Sl. 6.96. Prikaz Jahn-Tellerova efekta kod iona  $\text{Cu}^{2+}$  u ligandnom polju

Uz elektronsku konfiguraciju B dva liganda koji se nalaze uzduž osi  $z$  (v. sl. 6.96. b) slabije su zaštićena od naboja jezgre (jedan elektron u orbitalu  $d_{z^2}$ ), jezgra ih jače privlači i oktaedarska struktura se iskrivljuje tako da nastanu dvije kraće i četiri dulje veze. Naime, dva elektrona u  $d_{x^2-y^2}$ -orbitalu jače odbijaju četiri liganda na osima  $x$  i  $y$ . Znači, poveća se energija orbitala  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ , a smanji se energija orbitala  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy}$ . Eksperimentalno je nađeno da je u kompleksima iona  $\text{Cu}^{2+}$  elektronska konfiguracija A.

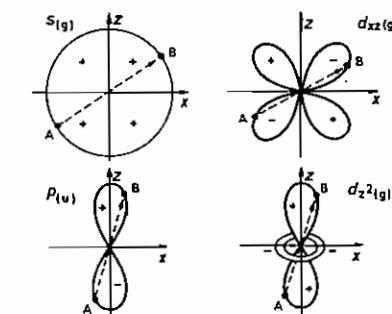
Potpuno analogni slučaj Jahn-Tellerova efekta imamo kod kompleksa  $[\text{MnF}_6]^{3-}$ , u kojem ion  $\text{Mn}^{3+}$  ima elektronsku konfiguraciju  $e_g$  nivoa  $d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^1$  (v. sl. 6.95). Znači da su dva liganda uzduž osi  $z$  zaštićeni od naboja jezgre centralnog metalnog iona, odnosno odbija ih elektron u  $d_{z^2}$ -orbitalu i njihovim odmicanjem uzduž osi  $z$  opada energija orbitala  $d_{z^2}$ , kao i orbitala  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ . Obratno, primicanjem liganada uzduž osi  $x$  i  $y$  poraste energija orbitala  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy}$ .

Na taj način visokoenergijska orbitala  $d_{x^2-y^2}$  služi za vezu dajući kvadratnu hibridizaciju  $\text{dsp}^2$  (tj. četiri liganda s kraćom vezom s kvadratnim rasporedom oko centralnog iona), a  $4p$  i  $4d$ -orbitali daju dva pd-hibrida za vezanje preostala dva liganda s duljom vezom.

Iako teorija ligandnog polja može rastumačiti mnoga svojstva kompleksnih spojeva, koja teorija valentine veze ne može, ipak se neki njezini teoretski rezultati ne poklapaju s eksperimentalnim rezultatima. To su u prvom redu duljina veze između centralnoga metalnog iona i liganda i energija veze. Razlog tome je ion-ionski, odnosno ion-dipolni model teorije ligandnog polja. Međutim, znamo da je veza između centralnoga metalnog iona i liganda kovalentna veza s određenim ionskim karakterom. Jače ili slabije preklapanje orbitala centralnoga metalnog iona i liganda uzrokuje znatno kraću vezu nego što bi bila kada bi između njih postojalo samo elektrostatsko privlačenje (kakvo pretpostavlja teorija ligandnog polja). Zbog toga teorija molekulske orbitale ima stanovite prednosti, iako je njezin pristup rješavanju problema, kako smo već naglasili, znatno složeniji. Zato ćemo samo ukratko upoznati njezinu primjenu na kompleksne spojeve.

**6.13.1.4. Primjena teorije molekulskih orbitala i simetrija orbitala.** Prema teoriji molekulskih orbitala (VAN VLECK) nastaje veza između atoma — centralnoga metalnog atoma i donorskog atoma liganda — na taj način da se preklope sve atomske orbitalne iste simetrije. Pri tom nastaje isti broj molekulskih orbitala — polovica veznih, a polovica protuveznih.

S obzirom na svoj centar simetrije, atomske i molekulске orbitalne mogu biti simetrične i antisimetrične. Simetrične orbitalne ne mijenjaju svoj predznak, dok ga antisimetrične mijenjaju okretanjem orbitalne oko centra simetrije. Drugim riječima, prijelazom iz bilo koje točke A, kako je prikazano za neke orbitalne na sl. 6.97, u ekvivalentnu točku B na suprotnoj strani od centra orbitalne.



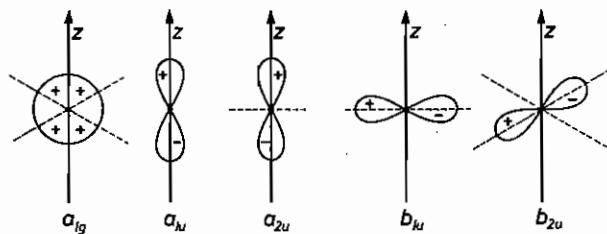
Sl. 6.97. Obrtanje orbitala oko centra simetrije

Simetrične orbitalne označuju se oznakom  $g$  (njem. gerade, što znači paran), a antisimetrične oznakom  $u$  (njem. ungerade, što znači neparan). Tako su na primjer (v. sl. 6.9, 6.10, 6.11. i 6.97), orbitalne s oznakom  $g$ : s,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $\sigma$  i  $\pi^*$ . Orbitalne s oznakom  $u$  jesu:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $\sigma^*$  i  $\pi$ .

Osim tih, orbitalne imaju i druge osobine simetrije koje se očituju okretanjem orbitalne oko različitih koordinatnih osi (za  $90^\circ$  i  $180^\circ$ ) — osi simetrije, kao i refleksijom orbitalne u okomitoj ravnini.

S obzirom na vrstu simetrije (koju označujemo odgovarajućim velikim slovom) orbitalne se označuju simbolima ili oznakama (istim malim slovima) koje prikazuju kojoj skupini simetrije pripada dotična orbitalna (v. sl. 6.98).

Oznaka  $a_{1g}$  predstavlja simetričnu ( $g$ ) nedegeneriranu ( $a$ ) orbitalu koja je simetrična oko glavne osi simetrije (oznaka  $a$ ) i oko drugih osi simetrije, kao i



Sl. 6.98. Neke vrste simetrija atomskih orbitala

obzirom na refleksiju u okomitoj ravnini (oznaka 1), dakle jednu jedinu orbitalu pune simetrije (npr. s-orbitala).

Oznaka  $a_{1u}$  predstavlja antisimetričnu (oznaka  $u$ ) orbitalu (npr. p-orbitala) koja je simetrična oko glavne osi simetrije (oznaka  $a$ ), kao i obzirom na drugu os ili obzirom na refleksiju u okomitoj ravnini (oznaka 1).

Oznaka  $a_{2u}$  predstavlja antisimetričnu ( $u$ ) orbitalu (npr. p-orbitala) koja je simetrična oko glavne osi simetrije (oznaka  $a$ ), ali je antisimetrična u odnosu prema drugoj osi simetrije (oznaka 2).

Oznaka  $b_{1u}$  predstavlja pojedinačno degeneriranu antisimetričnu ( $u$ ) orbitalu (npr. p-orbitala) koja je antisimetrična oko glavne osi simetrije (oznaka  $b$ ), ali je simetrična s obzirom na refleksiju u okomitoj ravnini (oznaka 1).

Oznaka  $b_{2u}$  predstavlja pojedinačno degeneriranu antisimetričnu ( $u$ ) orbitalu (npr. p-orbitala) koja je antisimetrična oko glavne osi simetrije (oznaka  $b$ ) i antisimetrična je s obzirom na refleksiju u okomitoj ravnini (oznaka 2).

Oznakom  $e_g$  označujemo dvostruko degenerirani par (oznaka  $e$ ) simetričnih ( $g$ ) orbitala koje se razlikuju u prostornoj orientaciji (v. sl. 6.99).

Oznaka  $t_{2g}$  predstavlja trostruko degenerirani trio (oznaka  $t$ ), tj. tri simetrične ( $g$ ) orbitale koje se razlikuju u prostornoj orientaciji (v. sl. 6.99).

Oznakom  $t_{1u}$  označavamo trostruko degenerirani trio antisimetričnih orbitala koje se razlikuju u prostornoj orientaciji.

Oznake  $t_{1g}$  i  $t_{2u}$  analogno predstavljaju trostruko degenerirani trio simetričnih ( $g$ ) i antisimetričnih ( $u$ ) orbitala. One su sa svojim pozitivnim i negativnim dijelovima u prostoru drugačije orijentirane od spomenutih  $t_{1u}$ -orbitala.

Samo orbitale iste vrste simetrije i istog predznaka mogu se miješati (preklapati) i tako stvoriti kemijsku vezu.

Uzmimo kao primjer vezanje šest molekula  $\text{H}_2\text{O}$  na centralni metalni ion  $\text{Ti}^{3+}$ . Time nastaje kompleksni ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  koji je *oktaedarske simetrije*,  $\text{O}_h$ . Oznaka za *tetraedarsku simetriju* je  $\text{T}_d$ . Kako tetraedar za razliku od oktaedra — nema centra simetrije, to simboli dvostruko i trostruko degeneriranih orbitala u tetraedarskom ligandnom polju (sl. 6.94) ne sadrže oznaku  $g$ , dakle  $e$  i  $t_2$ . Kod oktaedarske simetrije može nastati šest  $\sigma$ -veza između centralnog metalnog iona i liganda preklapanjem njihovih orbitala koje su usmjerene uzduž osi  $x$ ,  $y$  i  $z$  (sl. 6.99). U konkretnom primjeru to su ove orbitale metalnog iona  $\text{Ti}^{3+}$ :

$e_g$ :  $3d_{x^2-y^2}$  i  $3d_z$ ,

$a_{1g}$ :  $4s$

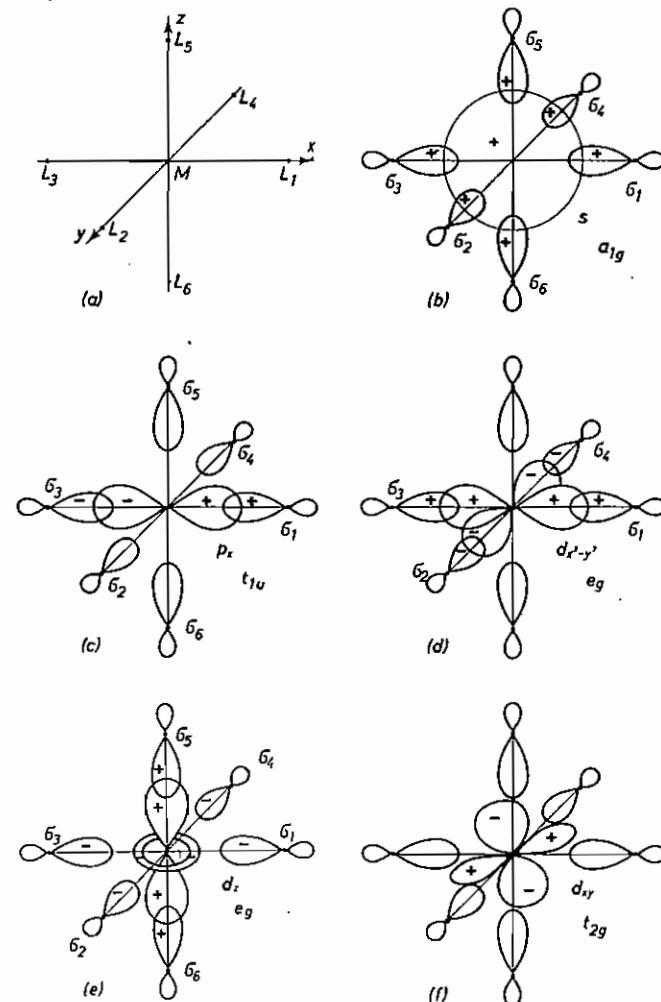
$t_{1u}$ :  $4p_x$ ,  $4p_y$  i  $4p_z$ .

### 6.13. Kompleksni spojevi

Preostale 3d-orbitale (sl. 6.99):

$t_{2g}$ :  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  i  $3d_{yz}$

koje su usmjerene između osi  $x$ ,  $y$  i  $z$  mogu ostati nevezne orbitale, ako ligand ne posjeduje molekulske orbitale  $t_{2g}$  simetrije. Takav je upravo slučaj kod molekule  $\text{H}_2\text{O}$  (i  $\text{NH}_3$ ).

Sl. 6.99. Preklapanje s, p i d-orbitala centralnog metalnog iona (M) sa  $\sigma$ -orbitalama šest liganda (L) u oktaedarskom kompleksu ( $\text{ML}_6$ )

Ovim orbitalama centralnog metalnog iona ( $Ti^{3+}$ ) odgovara po vrsti simetrije šest sastavljenih  $\sigma$ -orbitala ( $\sum$ ), koje se dobiju ovim (normaliziranim) linearnim kombinacijama (sl. 6.99):

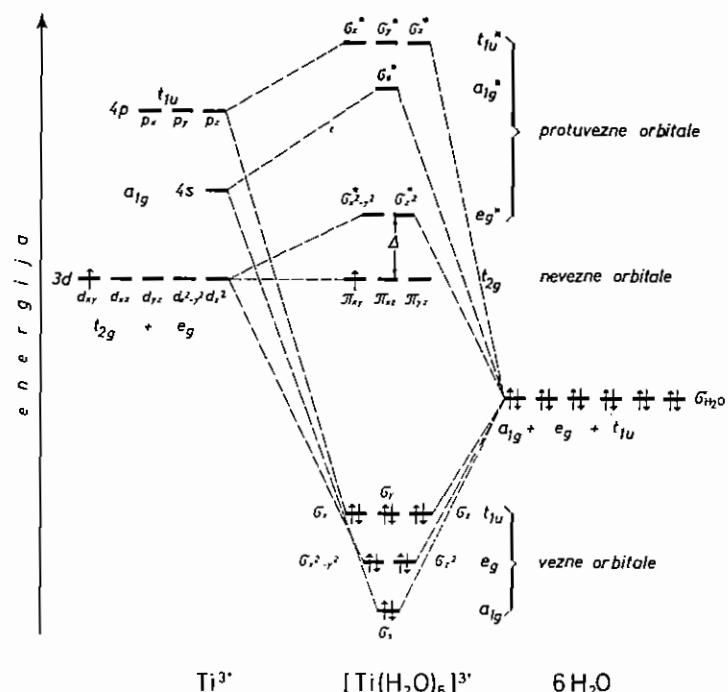
$$a_{1g}: \sum = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$

$$t_{1u}: \begin{cases} \sum_x = \sigma_1 - \sigma_3 \\ \sum_y = \sigma_2 - \sigma_4 \\ \sum_z = \sigma_5 - \sigma_6 \end{cases}$$

$$e_g: \begin{cases} \sum_{x^2-y^2} = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4 \\ \sum_{z^2} = -\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6. \end{cases}$$

(Koeficijent 2 slijedi iz tzv. zahtjeva ortogonalnosti, tj. da u nizu degeneriranih orbitala doprinos svake atomske orbitale ukupnoj elektronskoj gustoći mora biti jednak).

Ove sastavljene  $\sigma$ -orbitale liganda ( $H_2O$ ), tj. jedna  $a_{1g}$ , tri  $t_{1u}$  i dvije  $e_g$ , preklapaju se s atomskim orbitalama iste simetrije od centralnog metalnog iona ( $Ti^{3+}$ ) i daju šest veznih (jedna  $a_{1g}$ , tri  $t_{1u}$  i dvije  $e_g$ ) i šest protuveznih (jedna  $a_{1g}^*$ , tri  $t_{1u}^*$  i dvije  $e_g^*$ ) molekulskih orbitala u kompleksu.



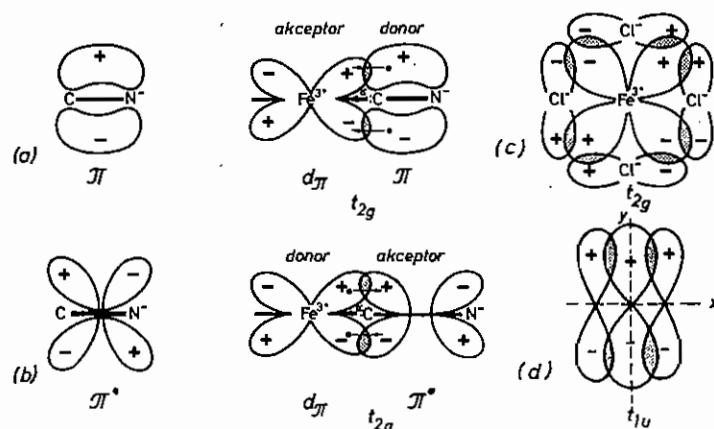
### 6.13. Kompleksni spojevi

Preostale tri atomske d-orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ) ostaju u ovom slučaju kao nevezne degenerirane molekulске  $\pi$ -orbitale ( $t_{2g}$ ):  $\pi_{xy}$ ,  $\pi_{xz}$  i  $\pi_{yz}$ . Na sl. 6.100. prikazan je dijagram energijskih nivoa nastalih molekulskih orbitala. Vidimo da je energijski nivo molekulskih  $\sigma$ -orbitala molekula  $H_2O$  niži od nivoa atomske orbitala iona  $Ti^{3+}$ . To je razumljivo i u glavnom vrijedi i za ostale ligande i centralne metalne ione. Dvanaest elektrona od šest molekula vode smješteno je u šest energijski najnižih veznih molekulskih orbitala koje su po energiji najbliže orbitalama liganda. Kažemo da imaju karakter ligandnih orbitala i koriste ih elektroni liganda. Jedan elektron iona  $Ti^{3+}$  (elektronske konfiguracije  $3d^1$ ) smješta se u jednu od neveznih molekulskih  $\pi$ -orbitala. Zbog toga je ion  $[Ti(H_2O)_6]^{3-}$  slabo paramagnetičan sa spinskim magnetskim momentom  $\mu_s = 1,75 \mu_B$ , što prema jednadžbi (6-29) i odgovara jednom nesparenom elektronu. Razlika u energiji,  $\Delta$  (ili  $10Dq$ ), između neveznih  $\pi_g$ -orbitala ( $t_{2g}$ ) i najniže energijskih protuveznih  $\sigma^*$ -orbitala ( $e_g^*$ ) jednaka je energiji cijepanja (v. str. 316). To je energija pobudjivanja koju elektron mora apsorbirati da bi skočio iz nivoa  $t_{2g}$  u nivo  $e_g^*$  (v. sl. 6.100.) i iznosi  $244 \text{ kJ mol}^{-1}$  (v. apsorpcijski spektri, str. 358).

Nevezne i protuvezne molekulске orbitale kompleksa su energijski najbliže orbitalama centralnog metalnog iona. Kažemo da imaju metalni karakter i koriste ih elektroni metala. Drugim riječima, elektroni veznih orbitala koncentrirani su u blizini liganda, dok su elektroni neveznih i protuveznih orbitala u blizini centralnog metalnog iona. No treba naglasiti da su istraživanja (spektri paramagnetske rezonancije) pokazala kako čak i nespreni d-elektroni centralnog metalnog iona (npr. kod kompleksnog iona  $[FeF_6]^{3-}$ , v. sl. 6.103) ne pripadaju isključivo tom atomu, već se njihov elektronski oblak prostire više ili manje do liganda. Dakle, i ti se nespreni elektroni nalaze u polju sila svih atoma koji čine kompleks.

Kao daljnje primjere uzimamo već spomenut (v. str. 310) niskospinski kompleks  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  i visokospinski kompleks  $[FeF_6]^{3-}$ . Kazali smo da jakost kovalentne veze raste s energijom veze, odnosno  $\sigma$  molekulске orbitale opada s porastom preklapanja orbitala (centralnoga metalnog iona i donorskog atoma liganda). Znači da centralni atomi povećane elektronegativnosti (lakše primaju elektrone) i ligandi koji se lako polariziraju i deformiraju (v. str. 258) u električnom polju centralnoga metalnog iona, odnosno ako je efektivni naboј na jezgri donorskog atoma liganda smanjen (lakše davanje elektrona) stvaraju s centralnim metalnim ionom čvršću vezu, tj.  $\sigma$  molekulsku orbitalu niske energije, odnosno velike stabilnosti. Znači, da su odgovarajuće protuvezne orbitale vrlo nestabilne. Takav ligand je diatomski ion  $CN^-$  koji je izoelektronski s molekulom CO (sl. 6.15). Njegove  $\sigma$  molekulске orbitale  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  i  $e_g$  (slobodni elektronski par na ugljikovu atomu, v. sl. 6.82) snažno se preklapaju s atomskim orbitalama (iste simetrije) iona  $Fe^{3+}$  (elektronske konfiguracije  $3d^5$ ) u kompleksnom ionu  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Time nastaju, kako je već rečeno, vezne molekulске  $\sigma$ -orbitale  $a_{1g}^*$ ,  $t_{1u}^*$  i  $e_g^*$  kao i odgovarajuće protuvezne  $\sigma^*$ -orbitale  $e_g^*$ ,  $a_{1g}^*$  i  $t_{1u}^*$  (sl. 6.102). Međutim, ion  $CN^-$  (slično kao i izoelektronska molekula CO, v. sl. 6.112) ima i par međusobno okomitih, popunjениh molekulskih  $\pi$ -orbitala (sl. 6.101. a) kao i praznih protuveznih  $\pi^*$ -orbitala (v. sl. 6.101. b). Šest iona  $CN^-$ , odnosno njihovih dvanaest orbitala u oktaedarskoj simetriji daju (normaliziranom) linearnom kombinacijom (analogno  $\sigma$ -orbitalama) dvanaest, tj. četiri para od po tri sastavljene  $\pi$ -orbitale:  $t_{1g}$ ,  $t_{2g}$ ,  $t_{1u}$  i  $t_{2u}$ . Od ovih  $\pi$ -orbitala važne su za stvaranje veze sa centralnim metalnim ionom ( $Fe^{3+}$ ) samo  $t_{2g}$ , odnosno  $t_{2g}^*$ -orbitale, jer se

mogu preklapiti s  $t_{2g}$ -orbitalama metalnog iona (sl. 6.101). Ostale  $\pi$ -orbitale liganda,  $t_{1g}$  i  $t_{2u}$  ne mogu stvoriti vezne molekulske orbitale i ostaju nevezne, jer metalni atom nema atomske orbitale ove simetrije.  $\pi$ -orbitale  $t_{1u}$  slabo se preklapaju (sl. 6.101.d) s orbitalama  $t_{1u}$  metalnog atoma (ili ostaju nevezne ili su slabo vezne), jer su ove već angažirane u  $\sigma$ -vezi s ligandom ( $CN^-$ ). Zbog toga

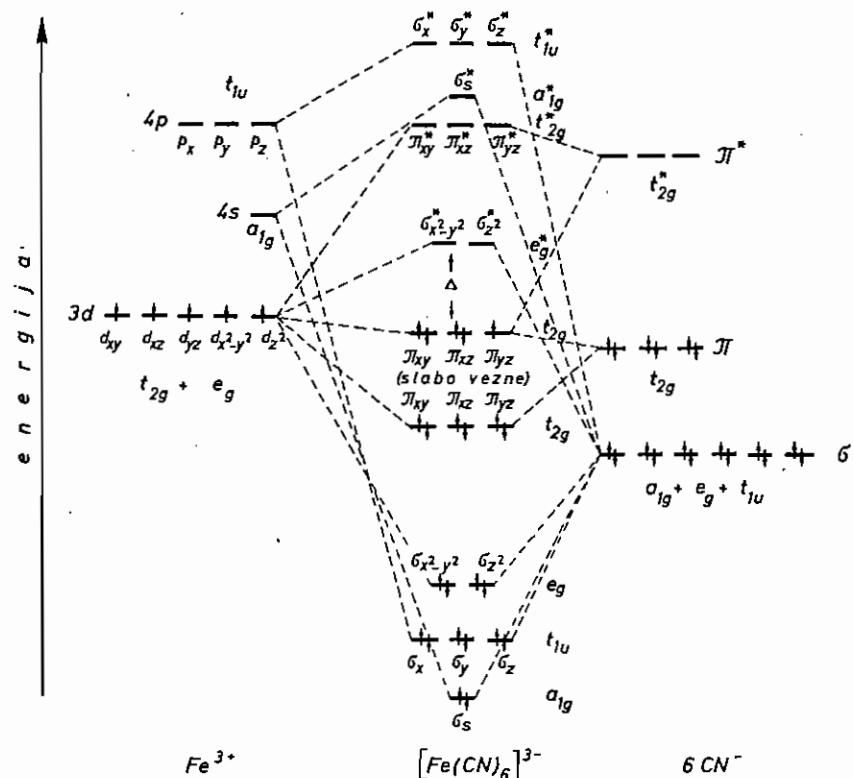


Sl. 6.101. Preklapanje d-orbitala ( $t_{2g}$ ) centralnog metalnog iona  $Fe^{3+}$  s  $\pi$ -orbitalama (punim) iona  $CN^-$  (a),  $\pi^*$ -orbitalama (praznim) iona  $CN^-$  (b),  $\pi$ -orbitalama (punim) iona  $Cl^-$  (c). Preklapanje p-orbitale ( $t_{1u}$ ) centralnog metalnog iona s  $\pi$ -orbitalama liganda iste simetrije (d)

na sl. 6.102 nisu nacrtane orbitale  $t_{1u}$ ,  $t_{1g}$  i  $t_{2u}$ . Prema tome, preklapanjem orbitala  $t_{2g}$  iona  $Fe^{3+}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ) s orbitalama iona  $CN^-$  (sl. 6.101) nastaju tri niza molekulske orbitala  $t_{2g}$  simetrije: nisko energijske  $t_{2g}$  koje su vezne (dodata  $\pi$ -veza); više energijske  $t_{2g}$  koje su slabo vezne; visoko energijske  $t_{2g}^*$  koje su protuvezne orbitali (sl. 6.102). Zbog jakog destabiliziranja orbitala  $e_g^*$  i većeg stabiliziranja (slabo veznih) orbitala  $t_{2g}$  toliko je porasla između njih razlika u energiji ( $\Delta$ ) da se svih pet d-elektrona iona  $Fe^{3+}$  smjestilo sparivanjem ( $\Pi < \Delta$ ) u niže energijske slabo vezne orbitali  $t_{2g}$ . Tako nastaje niskospinski kompleks s jednim nesparenim elektronom i dodatna  $\pi$ -veza između  $Fe^{3+}$  i  $CN^-$ . Nastala  $t_{2g}$ - $\pi$ -orbitala je *delokalizirana* preko metalnog iona ( $Fe^{3+}$ ) i liganda ( $CN^-$ ). Time se smanjuje elektronska gustoća na metalnom ionu (sl. 6.101.b) i stabilizira kompleks. To je analogno *povratnoj vezi* u teoriji valentne veze (sl. 6.82.d).

Kod kompleksnog iona  $(FeF_6)^{3-}$  nastaje  $\sigma$ -veza između iona  $Fe^{3+}$  i šest iona  $F^-$  na isti način kao u prethodno opisana dva slučaja, tj. preklapanjem orbitala  $a_{1g}$ ,  $e_g$  i  $t_{1u}$  (sl. 6.103). Međutim, time je uzeta u obzir za preklapanje samo

### 6.13. Kompleksni spojevi



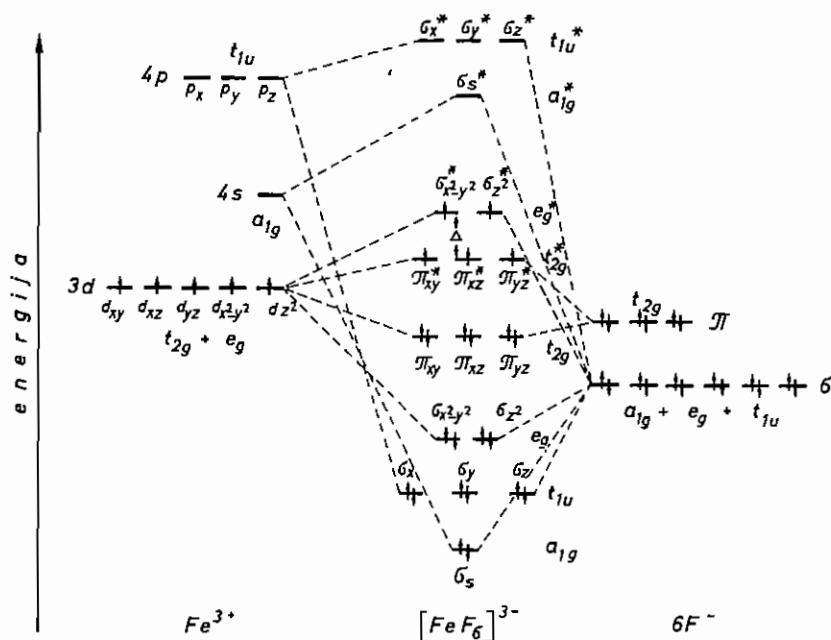
Sl. 6.102. Dijagram energijskih nivoa molekulske orbitala u kompleksnom ionu  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Kompleks s ligandom koji ima slobodne  $\pi^*$ -orbitale

jedna od triju atomske p-orbitale iona  $F^-$ . Preostale dvije popunjene (energijski niske) p-orbitale (međusobno okomite) svakog od šest iona  $F^-$  imaju  $\pi$ -simetriju obzirom na vezu  $Fe-F$ . Tih ukupno dvanaest p<sub>n</sub>, odnosno  $\pi$ -orbitala mogu dati (normaliziranim) linearnim kombinacijama dvanaest sastavljenih molekulske  $\pi$ -orbitala, tj. četiri niza po tri degenerirane orbitali  $t_{2g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{1g}$  i  $t_{2u}$ . Već je naglašeno (str. 330) da orbitali  $t_{1g}$  i  $t_{2u}$  ostaju nevezne, dok se orbitali  $t_{2g}$  i  $t_{1u}$  mogu preklopiti s orbitalama iona  $Fe^{3+}$  iste simetrije (sl. 6.101.c i d). Kako je međusobno preklapanje orbitala  $t_{1u}$  zbog angažiranja orbitala  $t_{1u}$  iona  $Fe^{3+}$  u  $\sigma$ -vezi — slabo, to orbitali  $t_{1u}$  kao i orbitali  $t_{1g}$  i  $t_{2u}$  nisu nacrtane u dijagramu na sl. 6.103. Preostaju samo popunjene orbitali  $t_{2g}$  koje daju s orbitalama iste simetrije iona  $Fe^{3+}$  molekulske orbitali  $t_{2g}$  i  $t_{2g}^*$  (sl. 6.103). Kako je ion  $F^-$  (kao i ioni  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  i  $NH_2^-$ ) malen, preklapanje orbitala  $t_{2g}$  je slabo i nastale molekulske orbitali  $t_{2g}$  i  $t_{2g}^*$  malo se razlikuju u energiji od samih d-orbitala iona  $Fe^{3+}$ . Budući da su slabo vcujuće orbitali  $t_{2g}$  popunjene elektronima liganda, to pet elektrona od iona  $Fe^{3+}$  ulaze, zbog male razlike u energiji između orbitala  $t_{2g}^*$  i  $e_g^*$  ( $\Delta = 155,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), u te orbitali s paralelnim spinovima (sl. 6.103). Na taj način nastaje visokospinski kompleks  $[FeF_6]^{3-}$ , čiji izmjereni magnetski spinski

moment od  $5,88 \mu_B$  odgovara pet nesparenih elektrona (v. str. 312). Dakle, popunjene  $\pi$ -orbitale liganda destabiliziraju kompleks, jer elektroni moraju zauzeti protuveze orbitale. To slabi kovalentnu vezu između metalnog iona i liganda i veza postaje više ionskog karaktera. Iz ovih razmatranja slijedi da kompleks  $[FeF_6]^{3-}$  nije vanjskoorbitalni kompleks (str. 317), što bi se moralno krivo zaključiti na temelju teorije valentne veze.

Kod većih iona, kao  $Cl^-$ ,  $Br^-$  i  $I^-$ , mogućnost preklapanja njihovih popunjenih  $\pi$ -orbitala ( $t_{2g}$ ) s  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  orbitalama ( $t_{2g}$ ) metalnog iona je velika (sl. 6.101, e i d). Međutim, takvim preklapanjem nastale molekulske  $\pi_d$ -orbitale kompleksa imaju veću energiju (zbog povećanja negativnog naboja na metalnom ionu pridolaženjem elektrona s liganda) nego one nastale preklapanjem praznih orbitala liganda (npr.  $\pi^*$ -orbitale iona  $CN^-$ , v. sl. 6.102). Zbog toga se razlika u energiji između  $t_{2g}$  i  $e_g^*$  ( $\pi_d$  i  $\sigma_d^*$ ) orbitala, tj.  $A$  smanjuje, i to tim više što ligand lakše daje  $\pi$ -elektrone. Primanje  $\pi$ -elektrona liganda moguće je kod centralnih metalnih atoma u višem oksidaejskom stupnju, jer su tada prazne njihove d-orbitale.

Prema tome, *odvajanje energijskih nivoa*  $t_{2g}^*$  odnosno  $t_{2g}^*$  i  $e_g^*$  ( $\pi_d$  odnosno  $\pi_d^*$  i  $\sigma_d^*$ ) orbitala, tj. vrijednost  $A$ , ovisi o mogućnosti davanja i primanja  $\pi$ -elektrona od strane liganda. Što ligand lakše prima  $\pi$ -elektrone (posjeduje slobodne  $t_{2g}$  orbitale, ili  $\pi^*$  ili  $d_\pi$ ), to je vrijednost  $A$  veća. Takvi su ligandi, na primjer,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO^+$  i  $NO_2^-$  sa slobodnim orbitalama  $t_{2g}^*(\pi^*)$ , kao i ligandi



Sl. 6.103. Dijagram energijskih nivoa molekulskih orbitala kompleksnog iona  $[FeF_6]^{3-}$ . Kompleks s ligandom koji ima popunjene p odnosno  $\pi$ -orbitale

### 6.13. Kompleksni spojevi

organiski fosfini ( $PR_3$ ) ili arsini ( $AsR_3$ ) ili sulfidi ( $SR_2$ ) koji sadrže atom P ili As ili S s praznim d-orbitalama. Obratno, što ligand lakše daje  $\pi$ -elektrone, to je vrijednost od  $A$  manja i opada u nizu  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ . Između tih su dviju ekstremnih skupina ligandi koji ne stvaraju  $\pi$ -vezu s centralnim metalnim ionom, kao što su  $NH_3$  i  $H_2O$ . Vidimo, dakle, da vrijednost  $A$  raste u već poznatom (v. str. 317) nizu:  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $NO$  odnosno  $NO^+$ . Porast akceptorske moći i stvaranje  $\pi$ -veze s centralnim metalnim atomom u nizu  $CN^- < CO < NO$ , odnosno  $NO^+$ , razumljiv je kad se uzme u obzir negativni naboј na ionu  $CN^-$ , neutralnost molekule  $CO$  i pozitivni naboј na ionu  $NO^+$ , odnosno nespareni elektron u molekuli  $NO$ .

Akceptorske i donorske osobine centralnog metalnog iona ovise o njegovu oksidaejskom stupnju (oksidacijskom broju, v. str. 342). Što je viši oksidaejski broj (pozitivni naboј) centralnog metalnog iona, to je jači elektron-akeceptor i lako stvara s ligandima koji ne posjeduju slobodne  $\pi^*$ -orbitale — kao što su  $O^{2-}$  i  $F^-$  — akceptorsku  $\pi$ -vezu:  $M \not\parallel L$  (v. sl. 6.103). Međutim, centralni metalni atom niskoga oksidacijskog broja (+2, +1, 0) lako može biti elektron-donor i stvarati s ligandom koji ima slobodne  $\pi^*$ -orbitale — kao što su  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $NO$  — povratnu  $\pi$ -vezu:  $M \not\parallel L$  (v. sl. 6.102). Sredinu čine ligandi  $H_2O$  i  $NH_3$  koji stvaraju samo akceptorsku  $\sigma$ -vezu:  $M \not\parallel L$  (v. sl. 6.100).

Kod većih centralnih metalnih iona lakše se preklapaju njihove d-orbitale s  $\pi$ -orbitalama liganda i nastala  $\sigma$ -veza je čvršća. Zbog toga raste energija razdvajanja ( $A$ ) s porastom glavnoga kvantnog broja ( $n$ ) u nizu  $3d < 4d < 5d$ . Tako, na primjer, iznosi  $A$  za kompleks  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$  i  $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ : 275,1, 409,5 i 478,8  $kJ mol^{-1}$ .

Što je naboј centralnoga metalnog iona viši, veza je s ligandom, naravno, čvršća. Zato  $A$  raste s porastom pozitivnog naboja metalnog iona, kako se, na primjer, vidi kod kompleksnih iona  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  i  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ : 149,1 i 214,2  $kJ mol^{-1}$ .

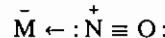
**6.13.2. Koordinacijski broj i izomerija.** Broj koordiniranih liganda oko centralnog iona općenito ovisi o elektronegativnosti centralnog iona i o donorskim osobinama liganda. Što je ligand jači elektron-donor, to se u manjem broju veže za centralni ion jer svojim vezanjem povećava negativni naboј na centralnom metalnom ionu, a ovaj se ne smije mnogo razlikovati od nule (prema Paulingovu »pravilu elektroneutralnosti» razlika ne smije biti veća od  $\pm e$ ). Tako se za isti centralni ion obično veže manje iona  $Cl^-$  i  $Br^-$  (npr.  $[FeCl_4]^-$ ) nego molekula  $H_2O$  i  $NH_3$  (npr.  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ). Zbog istog razloga broj liganada vezanih za centralni ion manji je, što je centralni ion veće elektronegativnosti. Tako ion  $Cu^+$  ima veći koordinacijski broj (npr.  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ) od iona  $Au^+$  (npr.  $[Au(CN)_2]^-$ ). Naime, što je metalni kation veće elektronegativnosti, to je veći negativni naboј na njemu, i to manje može koordinirati ligande koji mu donose elektrone.

Postoje i kompleksne soli, u kojima su za centralni ion vezani i različiti ligandi. Takve kompleksne nazivamo *mješovitim kompleksima*. Tako se u kompleksnom ionu  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  može negativni ion  $CN^-$  zamijeniti izoelektronskim pozitivnim ionom  $NO^+$  ili izoelektronskom molekulom  $CO$  i nastaju mješoviti kompleksni ioni:



Kako su zamjenjene izoelektronske čestice to se veza nije promijenila i mješoviti kompleksni ioni također su dijamagnetični kao i ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Međutim, kompleksni ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  može nastati i zamjenom iona  $\text{CN}^-$  molekulom NO (s nesparenim elektronom) u kompleksnom ionu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Da li se radi o zamjeni iona  $\text{CN}^-$  s ionom  $\text{NO}^+$  ili molekulom NO, ne može se još sigurno utvrditi.

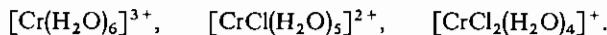
Paramagnetična molekula NO može se formalno smatrati kao davalac tri elektrona, tj. NO daje jedan elektron metalnom atomu i nastaje nitrozil-ion (ili nitrozonijev ion)  $\text{NO}^+$ , koji se sada veže na negativno nabijeni metalni atom:



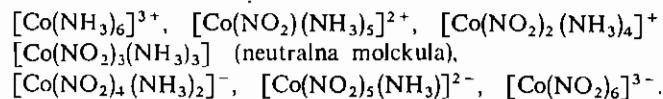
Kako je  $\text{NO}^+$  izoelektronski s CO, morao bi imati isti raspored elektrona u molekulskim orbitalama. Prema tome, gustoća elektrona na metalnom atomu se smanjuje većim ili manjim prijelazom elektrona u protuveznu  $\pi^*$ -orbitalu od  $\text{NO}^+$ . Ovaj djelomični prijelaz elektrona s metalnog atoma u  $\pi^*$ -orbitalu od  $\text{NO}^+$  potvrđen je mjerjenjem frekvencije istezanja veze N—O (v. str. 355). Naime, frekvencija istezanja veze manja je u metalnim kompleksima nego u nitrozonijevim solima. Drugim riječima, veza N—O u kompleksima je slabija i odgovara više slaboj vezi u molekuli NO, koja posjeduje elektron u  $\pi^*$ -orbitali (sl. 6.15).

Neki je daljnji primjer mješovitog kompleksnog iona ion  $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$  u kome su na centralni ion  $\text{Co}^{3+}$  vezane četiri molekule  $\text{NH}_3$  i po jedan ion  $\text{NO}_2^-$  i ion  $\text{Cl}^-$ . Taj kompleksni ion nastao je zamjenom dviju molekula  $\text{NH}_3$  u kompleksnom ionu  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , koji je dijamagnetičan kao i spomenuti mješoviti kompleksni ion, jer su pet 3d-orbitale, jedna 4s-orbitala i tri 4p-orbitale ispunjene sa 18 elektrona (6 elektrona od iona  $\text{Co}^{3+}$  i 12 elektrona od 6 liganada).

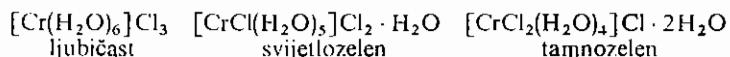
Takvo zamjenjivanje liganada kompleksnog iona drugim česticama može biti i postupno, te nastane čitava serija kompleksnih iona, koja se odvodi od stano-vitoga kompleksnog iona. Na primjer, postupnom zamjenom molekule  $\text{H}_2\text{O}$  ionom  $\text{Cl}^-$  u kompleksnom ionu  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  nastaje ova serija:



Postupna zamjena molekule  $\text{H}_2\text{O}$  ionom  $\text{Cl}^-$  može se pratiti postupnom promjenom boje kompleksa: prvi je ljubičast, drugi je svjetlozelen, a treći tamnozelen. Još veću seriju imamo kod postupne zamjene molekule  $\text{NH}_3$  ionom  $\text{NO}_2^-$  u kompleksnom ionu  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ :



Navedeni kompleksni kationi nalaze se u kristaliziranom krom-kloridu, koji postoji kao ljubičast, svjetlozelen i tamnozelen kristal. Njihov kemijski sastav je:



### 6.13. Kompleksni spojevi

tj. klorovi ioni i molekule vode mogu biti vezani i kovalentno (unutar kompleksnog iona) i elektrostatskim silama (na kompleksni ion). Te tri soli razlikuju se među sobom i po fizičkim i po kemijskim svojstvima. No, ukupni kemijski sastav im je isti i možemo ga prikazati jednostavnom formulom  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ovakvu pojavu, da dvije ili više tvari koje se fizički i kemijski međusobno razlikuju imaju isti kemijski sastav, nazivamo *izomerijom*. Kada je izomerija uzrokovana različitom povezanosti atoma, kao u navedenom primjeru, nazivamo je *strukturnom izomerijom*. Kao daljnji primjer strukturne izomerije spominjemo kompleksne soli:



Takovu strukturnu izomeriju, kod koje je atom vezan jedanput kovalentno a drugi puta ionski, nazivamo *ionizacijskom izomerijom*. Ako je posrijedi izmjena molekule vode, kao kod krom-klorida govorimo o *hidratnoj izomeriji*. Kada je neka atomska skupina unutar kompleksnog iona vezana na centralni ion preko različitih atoma, nastane tzv. *solna izomerija*. Naime, elektronski par liganda u kovalentnoj vezi sa centralnim ionom može potjecati od raznih atoma tog liganda. Takav slučaj imamo, npr., kod iona  $\text{NO}_2^-$ , gdje on može biti vezan na centralni ion preko elektronskog para dušikova ili kisikova atoma:

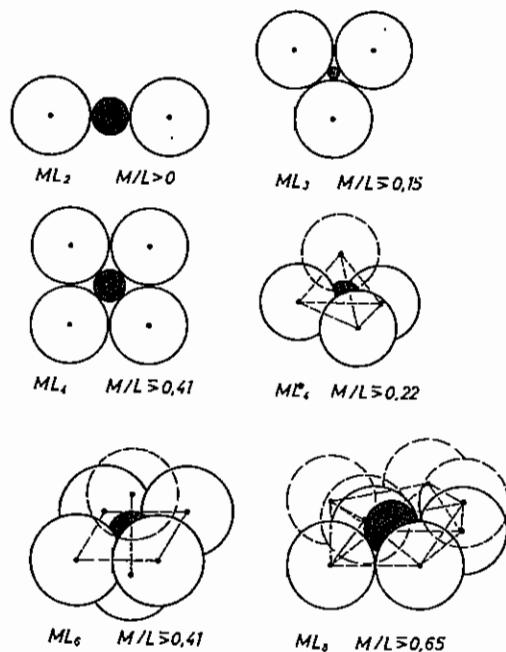


Konačno, postoji kod strukturne izomerije i tzv. *koordinacijska izomerija*. Ova se pojavljuje kod kompleksnih soli, koje se sastoje od dva kompleksna iona, pa se centralni ioni i ligandi mogu međusobno zamjeniti, na primjer:



Veličina centralnog iona i liganada može iz geometrijskih razloga ograničiti broj *koordiniranih liganada*. Naime, da se ligandi mogu pravilno u prostoru smjestiti oko centralnog iona, i to tako da su s njime u dodiru (vezani), mora postojati stanovit omjer između radijusa centralnog iona i radijusa liganda za određenu prostornu strukturu. Ako je taj omjer manji od tog graničnog omjera, ligandi ne dolaze u kontakt sa centralnim ionom, pa ako veza između njih i postoji, ona je dulja i zato znatno oslabljena. Ako je konačno taj omjer za određenu strukturu znatno manji od graničnog, onda metalni ion stvara strukturu s manjim koordinacijskim brojem koji dopušta manji granični odnos. Na sl. 6.104. dati su granični omjeri između radijusa centralnog iona (M) i radijusa liganda (L) za prostorne strukture s koordinacijskim brojevima 2, 3, 4, 6 i 8. Vidimo, da  $\text{sp}^3$ -hibridizacija, tj. tetraedarska struktura dopušta manji radijus centralnog iona u kompleksu  $\text{ML}_4$  nego  $\text{dsp}^2$ -hibridizacija s rasporedom liganada u ravni, ali zato kod  $\text{dsp}^2$ -hibridizacije rezultira jača veza. Iz slike je očito da samo veći centralni ioni mogu imati koordinacijske brojeve 6 i 8. Koordinacijski broj 3 mogu imati samo centralni atomi, odnosno ioni s vrlo malim radijusom.

Metalni ioni stvaraju kompleksne ione ne samo s anorganskim već i *organiskim ligandima*. Dapače, danas je poznato vrlo mnogo takvih kompleksa i oni su vrlo važni u raznim područjima kemijske znanosti i prakse. Kao organski ligandi fungiraju organske molekule i ioni, koji sadrže atome N, O, S, P i As tako vezane da svojim slobodnim elektronskim parom mogu stvoriti kovalentnu vezu sa centralnim metalnim ionom. Tako su općenito poznati kao ligandi ovi



Sl. 6.104. Granični omjeri radiusa za razne strukture

organski ioni:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (acetat-ion),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (oksalat-ion),  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$  (tartarat-ion),  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  (glukonat-ion) itd. Od organskih molekula općenito je poznata kao ligand molekula etilendianjina,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , koja se u formulama kompleksa skraćeno označuje »en«. Nadalje, od organskih molekula fungiraju kao ligandi ostali amini,  $\text{RNH}_2$  ili  $\text{R}_2\text{NH}$  ili  $\text{R}_3\text{N}$ , zatim arseni  $\text{R}_3\text{As}$ , fosfoni  $\text{R}_3\text{P}$ , tioeteri  $\text{R}_2\text{S}$ , ketoni  $\text{R}_2\text{CO}$  itd.

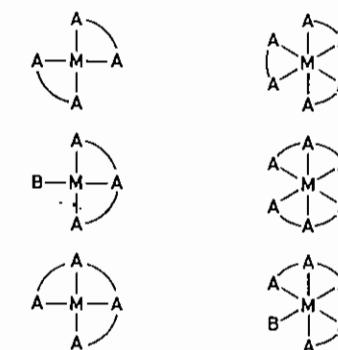
Takvi dvovalentni organski ioni ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  itd.) kao i ostali organski ioni i molekule s dva donorska atoma, koji imaju nepodijeljene elektronske parove (npr.  $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CO}\ddot{\text{O}}^-$  i  $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ) mogu okupirati dvije, a ne samo jednu poziciju u koordinacijskoj sferi (u tzv. prvoj sferi odmah do centralnog iona), tj. mogu se vezati s dvije kovalentne veze na centralni atom, odnosno ion. To su tzv. bidentatni ili dvozubi ligandi (engl. bidentate ligand). Dakle, na centralni ion s koordinacijskim brojem 4 vezat će se takva dva bidentatna liganda, a na centralni ion s koordinacijskim brojem 6 tri bidentatna liganda itd. Označimo li centralni atom s M, a unidentatni ili monodentatni ligand (s jednim donorskim atomom) s A i bidentatni ligand s A-A, možemo njihovo vezanje na centralni atom s koordinacijskim brojem 4 shematski prikazati ovako:



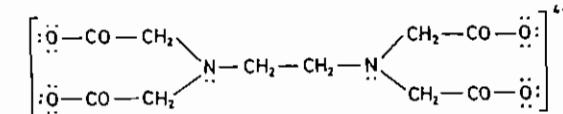
## 6.13. Kompleksni spojevi

Ima i takvih liganada koji posjeduju dva donorska atomu, ali zbog svoje linearne strukture ne mogu ih istodobno vezati na centralni metalni ion. Takav ligand je tiocijanat-ion (rodanid-ion) linearne strukture  $[\text{:N} \equiv \text{C} - \ddot{\text{S}}:]^-$ . On se može vezati na metalni ion ili preko atoma N ili preko atoma S. Takvi ligandi mogu se vezati samo kao unidentatni. Međutim, kako se mogu vezati bilo preko jednog ili drugog, donorskog atoma, nazivaju se ambidentatnim ligandima (lat. ambi znači na oba kraja).

Nadalje, postoje i takvi organski ligandi koji posjeduju tri i četiri donorska atoma, tj. A-A-A i A-A-A-A. Oni mogu okupirati tri, odnosno četiri pozicije u koordinacijskoj sferi oko centralnog iona. Za centralne atome s najčešćim koordinacijskim brojevima 4 i 6 mogli bismo vezanje takvih bidentatnih, tridentatnih i kvadrentatnih liganada shematski prikazati ovako

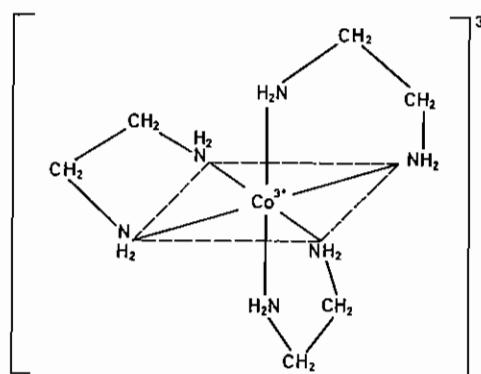


Kao primjer tridentatnog liganda možemo spomenuti anion iminodiocetene kiseline  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$ , dok je analogni anion nitrilotriocetene kiseline  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3]^{3-}$  kvadrentatni ligand. Postoje ligandi s još više donorskih atoma, kakav je anion etilendiamintetraocetene kiseline, koji može dati 6 elektronskih parova i tako sam okupirati šest koordinacijskih mesta oko centralnoga metalnog iona:



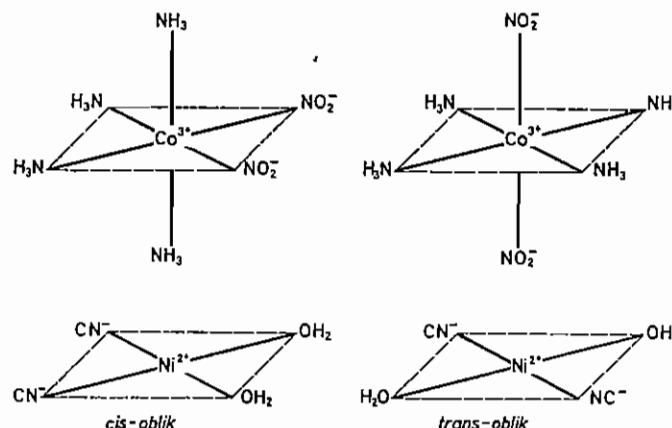
Vidimo da takvi organski ligandi s dva donorska atoma i više sasvim obuhvate centralni ion (sl. 6.105), mogli bismo reći poput škara morskog raka, te su takve kompleksne spojeve nazvali MORGAN i DREW kelatina ili helatina (od grčke riječi »chelé«, koja znači škare morskog raka), a same organske tvari koje daju takve komplekse kelatnim ili helatnim agensima.

Kod mješovitih kompleksa i kelata poznamo još jednu vrstu izomerije, a to je prostorna ili stereozomerija. Ta vrsta izomerije uzrokovana je različitim prostornim smještajem liganada oko centralnog iona. Kod stereozomerije razlikujemo cis-trans-izomeriju (ili geometrijsku izomeriju) i zrcalnu izomeriju. Kod



Sl. 6.105. Kelatni kompleksni ion

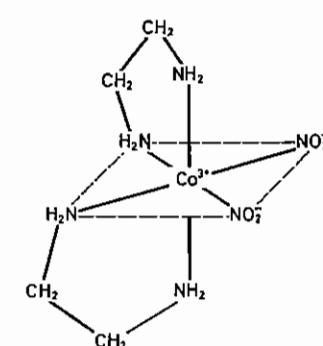
*cis-trans*-izomerije (koja pripada tzv. *dijastereoizomeriji*) dva istovrsna liganda (ili više) prostorno su jedanput susjedni (*cis*-položaj), a drugi put razdaljeni (*trans*-položaj). Tako mogu u nekom kompleksu s koordinacijskim brojem 6 općeg tipa  $MA_4B_2$  oba liganda B ležati na krajevima brida (*cis*-oblik) ili na krajevima dijagonale oktaedra (*trans*-oblik), kako je prikazano na sl. 6.106. za kompleksni ion  $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]^+$ . Dakle, postoje dvije izomerne kompleksne soli. Isto imamo i kod kompleksa tipa  $MA_2B_2$  s kvadratnom simetrijom, npr.  $[Ni(CN)_2(H_2O)_2]$  (v. sl. 6.106).



Sl. 6.106. »Cis-trans« izomerija

Kod *cis*-izomera mogu se 4 liganda s jednim donorskim atomom (A) zamjeniti dvama ligandima sa po dva donorska atoma, npr. etilendiamina, iona  $CO_3^{2-}$ , iona  $C_2O_4^{2-}$  itd. Tada mogu nastati dva izomera, koji se odnositi kao predmet i njegova slika u zrcalu, odnosno kao lijeva ruka prema desnoj ruci, tj. ne mogu se dovesti u takav položaj da se pokrivaju. U tom slučaju govorimo o *zrcalnoj izomeriji* ili o *enantiomerima* koji imaju suprotnu *kiralnost* (grč.  $\chi \epsilon i \varphi$  = ruka).

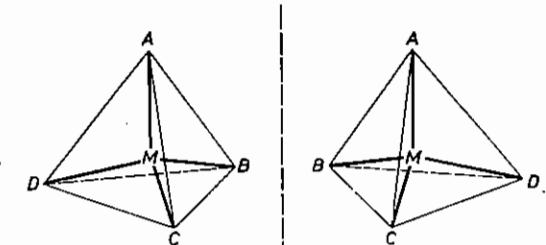
## 6.13. Kompleksni spojevi



Sl. 6.107. Zrcalna izomerija

Takvu izomeriju imamo kod kompleksnog iona  $[Co(NO_2)_2(en)_2]^+$ , što je prikazano na sl. 6.107. Općenito postoji kiralnost kada u kompleksnom spoju postoji *kiralni* ili *asimetrični centar*. Kod oktaedarske je simetrije centralni metalni atom kiralni centar kada su na njega vezana najmanje tri različita monodentatna liganda, tj. kod općeg tipa  $MA_2B_2C_2$ .

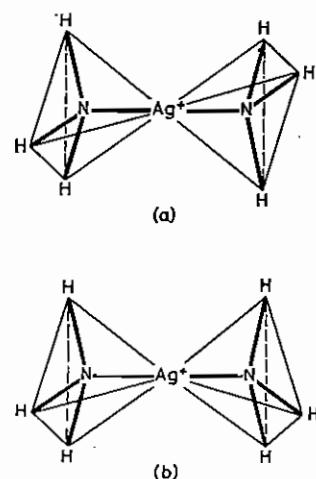
Kod tetraedarske simetrije postoji zrcalna izomerija, odnosno kiralnost, kada su na centralni ion vezana 4 različita liganda, tj. kod općenitog tipa MABCD (sl. 6.108).



Sl. 6.108. Zrcalna izomerija

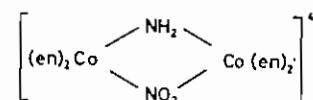
Zrcalni izomeri odlikuju se time što su *optički aktivni*, tj. što ravnu polariziranu svjetlosti zaokreću za isti iznos jedan natijevo a drugi nadesno.

Prostorni smještaj liganda oko centralnoga metalnog iona utvrđujemo strukturnom analizom. To područje istraživanja u kemiji naziva se *stereokemijom*. Međutim, nas ne zanima samo prostorni razmještaj ciklokupnog liganda oko centralnoga metalnog iona već i relativni međusobni prostorni smještaj svih atoma u kompleksu. To je tzv. *konformacija kompleksa*. Uzmimo kao primjer linearni kompleksni ion  $[H_3N-Ag-NH_3]^+$ . Vidjeli smo (str. 220) da je molekula  $NH_3$ , koja posjeduje slobodan elektronski par na dušikovu atomu, tetraedarske struk-

Sl. 6.109. Konformacije kompleksnog iona  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 

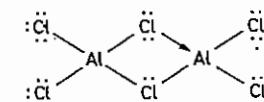
ture. Tri vodikova atoma su na tri ugla tetraedra, a molekulska orbitala slobodnog elektronskog para usmjerena je prema četvrtom uglu tetraedra. Kako se upravo preko te molekulske orbitale veže molekula  $\text{NH}_3$  na ion  $\text{Ag}^+$ , to se ion  $\text{Ag}^+$  u kompleksnom ionu  $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$  nalazi na četvrtom uglu tetraedra, i to u oba tetraedra dvije molekule  $\text{NH}_3$ , kako je prikazano na sl. 6.109. Vodikovi atomi jednog tetraedra mogu se različito smještati u prostoru s obzirom na vodikove atome drugog tetraedra. Potrebno je samo okretati tetraedre oko osi  $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$ . Tada možemo razlikovati dvije krajnje konformacije kompleksnog iona, tj. prva da se vodikovi atomi jedne vezane molekule  $\text{NH}_3$  nalaze maksimalno udaljeni od vodikovih atoma druge vezane molekule  $\text{NH}_3$  (v. sl. 6.109. a) i druga da su vodikovi atomi jedne molekule  $\text{NH}_3$  na najmanjoj udaljenosti od vodikovih atoma druge molekule  $\text{NH}_3$  (v. sl. 6.109. b). U prvom slučaju postoji najmanje, a u drugom najveće međusobno odbijanje vodikovih atoma jedne i druge molekule  $\text{NH}_3$ . Prema tome, mogli bismo očekivati da postoje dva izomera kompleksnog iona  $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$ . Međutim, kako se eksperimentalno nisu mogli ustanoviti, možemo smatrati da obje molekule  $\text{NH}_3$  slobodno rotiraju oko osi  $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$  i vodikovi atomi jedne molekule  $\text{NH}_3$  mogu slobodno zauzimati sve moguće položaje s obzirom na vodikove atome druge molekule  $\text{NH}_3$ .

Dosad spomenuti kompleksi svi su bili tzv. *mononuklearni kompleksi*, tj. oni kojih kompleksni ion sadrži samo jedan centralni metalni ion. No, poznati su i takvi kompleksi koji u kompleksnom ionu sadrže dva središnja iona i više. Takve komplekse nazivamo *polinuklearnim kompleksima*. Primjer imamo kod kobaltova kompleksnog iona sastava



### 6.13. Kompleksni spojevi

tj. na dva centralna iona  $\text{Co}^{3+}$  vezane su četiri neutralne molekule etilendiamina, jedna negativna skupina  $\text{NH}_2^-$  i negativni ion  $\text{NO}_2^-$ . Vidimo da skupine  $\text{NH}_2^-$  i  $\text{NO}_2^-$  sa svojim osamljenim elektronskim parovima služe kao »mostovi« između dva centralna iona. Nadalje, kao mostovi služe u polinuklearnim kompleksima ioni  $\text{OH}^-$  i  $\text{O}^{2-}$  te ioni halogenih elemenata. Kisikovi ioni su osobito važni kao mostovi u velikoj grupi polinuklearnih kompleksa pod imenom »*polikiseline*« (izopolikieline i heteropolikieline i njihove soli). Osobito su u toj skupini važni *silikati*, tj. soli poli-silikatnih kiselina. Kao primjer halogenog mosta može poslužiti molekula bezvodnog aluminij-klorida, koja u parnom stanju ima formulu:



tj. slobodni elektronski par klorova atoma u mostu popunio je sekstet aluminijskog atoma na oktet.

Takvi polinuklearni kompleksi nastaju obično onda kada centralni ion ne raspolaže s dovoljno liganada. Tada prisutni ligandi služe istodobno dvama centralnim ionima ili većem broju, da postignu svoj koordinacijski broj.

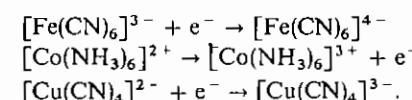
**6.13.3. Stabilnost kompleksa.** Vidjeli smo da željezo fungira u kompleksnim ionima i kao divalentan ( $\text{Fe}^{2+}$ ) i kao trivalentan ion ( $\text{Fe}^{3+}$ ). I mnogi drugi atomi sudjeluju u kompleksnim ionima kao različito valentni ioni, npr.  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  i  $\text{Pt}^{4+}$  itd. No općenito vrijedi, da su stabilniji oni kompleksi u kojima centralni ion postigne kompleksnim vezanjem elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina. Tako centralni ioni s parnim brojem elektrona u zadnjim orbitalama  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  i  $\text{Cu}^+$  postižu kompleksnim vezanjem elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina kriptona sa po 18 elektrona u kompleksnim ionima:



Međutim, istim takvim kompleksnim vezanjem, ioni s neparnim brojem elektrona  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  imaju jedan elektron manje, a ion  $\text{Co}^{2+}$  jedan elektron više od stabilne elektronske konfiguracije kriptona:

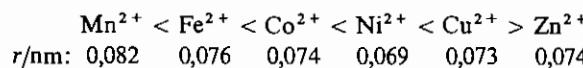


Zbog toga ti posljednji, manje stabilni kompleksni ioni nastoje prijeći u navedene odgovarajuće stabilne kompleksne ione primanjem ( $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ) ili gubitkom elektrona ( $\text{Co}^{2+}$ ):



*Stabilnost kompleksnog iona* ovisi o više čimbenika: o elektrostatskom faktoru, polarizaciji, energiji stabiliziranja orbitale i kelatnom efektu.

*Elektrostatski faktor* proizlazi iz činjenice, da kompleks nastaje spajanjem pozitivnog centralnog iona s ligandima koji su negativni ioni ili dipolne molekule. Što je naboј centralnog iona veći a radijus manji, to je njegova gustoća naboјa, tzv. *ionski potencijal* (tj. omjer naboјnog broja i radijusa iona,  $Z/r$ ), veći i elektrostatsko privlačenje liganda je jače. Naravno da isto vrijedi i za naboј liganda. Iako taj elektrostatski faktor pridonosi stabilnosti kompleksa, jer ona raste, npr. u nizu divalentnih centralnih iona:



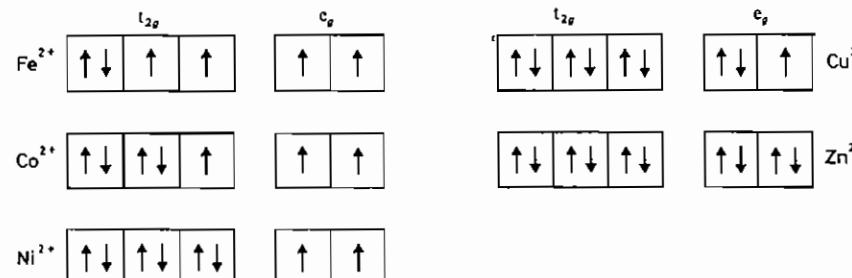
(jer u istom nizu opada radijus za koordinaciju 6, a time ionski potencijal tih iona; to je tzv. »prirodni niz« od H. IRVINGA i R. J. P. WILLIAMSA), ipak su česta odstupanja, što najbolje pokazuje da na stabilnost kompleksa djeluju i drugi faktori (npr. Jahn-Tellerov efekt kod  $\text{Cu}^{2+}$ , v. str. 323).

Vidjeli smo, da *polarizacija* iona pridonosi kovalentnom karakteru veze između dva iona. Drugim riječima, kovalentni karakter veze, a time i stabilnost kompleksa raste s porastom moći polarizacije centralnog iona i s porastom sklonosti polarizaciji liganda.

*Moć polarizacije* centralnog iona (kationa), tj. njegova moć privlačenja elektronskog oblaka liganda, odnosno njegovo elektron-akceptorsko svojstvo raste s gustoćom njegova naboјa. Gestoća naboјa na centralnom ionu (kod istog naboјa iona) veća je što je naboјni broj atomske jezgre ( $Z$ ) veći, što je radijus iona ( $r$ ) manji i što je pozitivni naboј jezgre manje zasjenjen negativnim naboјima elektrona: tzv. *efekt zasjenjenja* ( $S$ ) (v. str. 186). Dakle, moć polarizacije ( $\varrho$ ) upravno je razmjerna *efektivnom naboјnom broju jezgre* ( $Z - S$ ), a obrnuto je razmjerna radijusu iona:

$$\varrho = \text{konst.} \frac{Z - S}{r}. \quad (6-31)$$

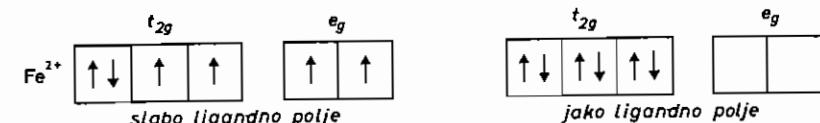
Efekt zasjenjenja je to veći što su elektroni energijski bogatiji. Prema tome, kod *oktaedarske koordinacije* efekt je zasjenjenja to veći, odnosno moć polarizacije to manja, tj. stabilnost kompleksa to manja, što centralni ion (istog naboјa) sadrži više  $e_g$ -elektrona u vanjskoorbitalnom kompleksu (slabo ligandno polje):



Dakle, stabilnost kompleksa mora opasti kod  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  usprkos porastu naboјa jezgre:  $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

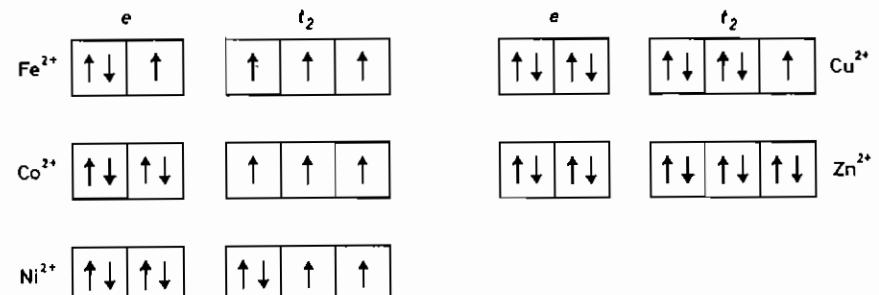
### 6.13. Kompleksni spojevi

Međutim, ako centralni ion gradi unutarnjoorbitalni kompleks (jako ligandno polje), tj. zbog jakog ligandnog polja (velike energije cijepanja  $\Delta$ ) prelaze elektroni iz višenergijskih  $e_g$ -orbitala u nižeenergijske  $t_{2g}$ -orbitale (jer je energija spartivanja elektrona  $\Pi$  manja od  $\Delta$ ):



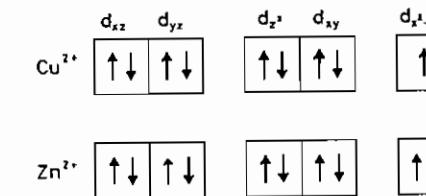
tj. oslobada se energija — »energija stabiliziranja orbitale« — i time se znatno stabilizira kompleks ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  je znatno stabilniji od  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ). Taj efekt energije stabiliziranja orbitale čak je jači od elektrostatskog faktora, jer smo vidjeli da su unutarnjoorbitalni kompleksi iona  $\text{Fe}^{2+}$  stabilniji od sličnih kompleksa, a pogotovo od vanjskoorbitalnih kompleksa iona  $\text{Fe}^{3+}$ .

Do potpuno analognih zaključaka možemo doći i kod *tetraedarske koordinacije*, kod koje  $t_2$ -elektroni posjeduju više energije:

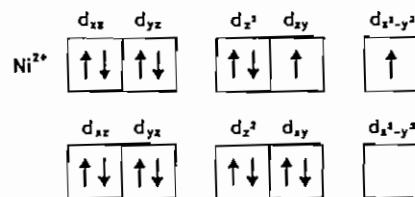


Stabilnost kompleksa bit će to veća što centralni ion sadrži manje  $t_2$ -elektrona. Stvarno su kobaltovi tetraedarski kompleksi (kao  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  i  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ) jako stabilni jer ion  $\text{Co}^{2+}$  u tom slučaju sadrži manji broj  $t_2$ -elektrona od iona  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , a ima veći naboј jezgre uz isti broj  $t_2$ -elektrona od iona  $\text{Fe}^{2+}$ .

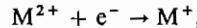
Kod *kvadratne koordinacije* utječu na stabilnost kompleksa energijski najbogatiji  $d_{x^2-y^2}$ -elektroni, te će opasti stabilnost kompleksa pojmom tih elektrona u elektronskoj konfiguraciji centralnog iona. Zato dolazi do opadanja stabilnosti kompleksa kod cinka u nizu  $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , jer se kod iona  $\text{Zn}^{2+}$  pojavljuje drugi  $d_{x^2-y^2}$ -elektron:



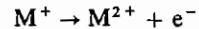
Velika stabilnost niklenih kompleksa s kvadratnom koordinacijom ( $d^{sp^2}$ ) u vezi je s prijelazom jednog visokoenergijskog elektrona  $d_{x^2-y^2}$ -orbitale u  $d_{xy}$ -orbitalu i sparivanjem elektrona uz oslobađanje energije stabiliziranja orbitale:



Moć polarizacije centralnog iona, tj. njegovo elektron-akeptorsko svojstvo, npr. za slučaj divalentnog kationa,



svakako je u vezi s *energijom ionizacije* ( $E_i$ ) suprotnog procesa:



Dakle, što je veća  $E_{i,2}$  atoma, to je odgovarajući divalentni kation jači elektron-akceptor i njemu odgovarajući kompleksi su stabilniji.

Kako kovalentnom karakteru veze pridonosi *sklonost liganda polarizaciji* (pa i centralnog iona), tj. njegovo elektron-donorstvo, to je kompleks stabilniji. Što se ligand lakše polarizira, odnosno što mu je elektronski oblak pokretljiviji. Pokretljivost elektronskog oblaka ligandnog donorskog atoma raste s opadanjem njegove elektronegativnosti, pa stabilnost kompleksa raste, npr., u nizu ligandnih donorskih atoma: O < N < S < P < Se itd. No mora se naglasiti da preveliko elektron-donorstvo liganda može dovesti i do smanjenja stabilnosti kompleksa zbog povećanja negativnog naboja na centralnom ionu, ako ne postoji mogućnost da se stvore dodatne  $\pi$ -veze i s time u vezi smanji negativni naboј na centralnom ionu. Zato kod kompleksa s centralnim metalnim ionom male elektronegativnosti ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) vrijedi: O < N > S > P. Međutim, kod kompleksa s centralnim metalnim ionom velike elektronegativnosti (platiniski metali) vrijedi: O < N ≈ S < P.

O utjecaju dodatne  $\pi$ -veze između centralnog iona i liganda na stabilnost kompleksa već je bilo govorlo, kao i o uvjetima u kojima može nastati ta veza uz već postojeću  $\sigma$ -vezu. Kako  $\pi$ -veza nastaje donorstvom centralnog iona, npr.:



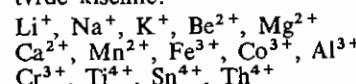
$\pi$ -vezu stvara centralni ion s ligandom to lakše što lakše daje elektron. Zbog toga općenito  $\pi$ -veza nastaje to lakše što je niža  $E_{i,3}$  divalentnog centralnog iona.

Odnos između sklonosti polarizaciji centralnog metalnog iona i liganda i stabilnosti nastalog kompleksa omogućio je R. G. PEARSONU da postavi jednostavno pravilo, prema kojem se može proročiti stabilnost kompleksa. Našao je, naime, da mali metalni ioni, pogotovo visokog naboja, koji su zbijeni i slabo skloni polarizaciji (ioni »tipa a«), grade stabilnije kompleksse s ligandima koji su također mali i manje skloni polarizaciji. Takve metalne ione i ligande nazvao je Pearson *tvrdim kiselinama i bazama*, jer metalni ion ima svojstva kiseline, a

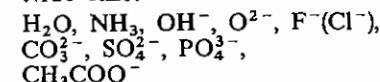
### 6.13. Kompleksni spojevi

ligand svojstva baze (v. str. 432 do 435). Obratno, veći metalni ioni, naročito nižeg naboja, teških prijelaznih metala koji su više skloni polarizaciji (ioni »tipa b«) stvaraju stabilnije kompleksse s većim ligandima koji su skloniji polarizaciji. Takve metalne ione i ligande nazvao je *mekanim kiselinama i bazama*. Odатle proizlazi *Pearsonov princip*: tvrde kiseline više vole vezati tvrde baze, a mekane kiseline više vole vezati mekane baze. Drugim riječima, »tvrdi« metalni ioni grade stabilnije kompleksse s »tvrdim« ligandima, a »mekani« metalni ioni s »mekanim« ligandima. Evo nekih tvrdih i mekanih kiselina (metalnih iona) i baza (liganda), kao i onih koji čine prijelaz između jednih i drugih:

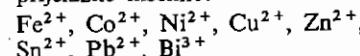
tvrde kiseline:



tvrde baze:



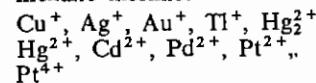
prijelazne kiseline:



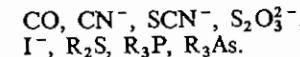
prijelazne baze:



mekane kiseline:

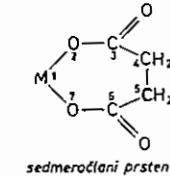
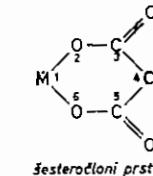
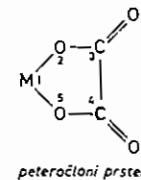


mekane baze:

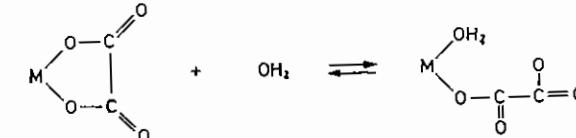


Očito je da je za međusobno djelovanje tvrdog metalnog iona (kiseline) i tvrdog liganda (baze) odlučujuće međusobno kulonsko privlačenje, kao i  $\sigma\pi$ -donorske osobine liganda. Međutim, kod interakcije mekanog metalnog iona i mekanog liganda odlučujuća je kovalencija i  $\pi$ -akceptorske osobine liganda.

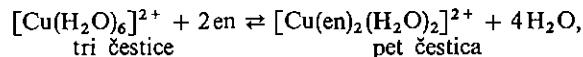
Stabilnost kompleksa vrlo znatno poraste koordiniranjem polidentatnih liganada, tj. nastajanjem kelatnih kompleksa — tzv. *kelatni efekt*. Stabilnost takvoga kelatnog kompleksa uzrokovana je zatvorenom prstenastom strukturom, iz koje su istisnute molekule otapala, te je kelatni kompleks obično teško topljiv. Već prema veličini liganda i broju donorskih atoma nastaju obično pteročlani, šesteročlani i sedmeročlani prsteni od kojih su najstabilniji *pteročlani prsteni*:



Ako se nestabilnost kompleksa općenito sastoji u istiskivanju liganda iz koordinacijske sfere molekulama otapala, onda je očito, da će polidentatni ligand još uvijek ostati vezan na centralni ion ako i bude istisnut molekulom otapala s jednoga koordinacijskog mesta. Odatile proizlazi velika stabilnost kelata:



Osim toga, stabilnost kompleksa uzrokovana je potpunijom dehidratacijom centralnog iona vezanjem polidentatnog liganda, jer jedan jedini ligand istisne više molekula vode iz koordinacijske sfere. Time raste broj čestica sistema, npr.:

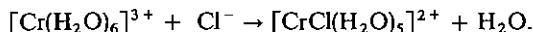


što dovodi do velikog porasta entropije ( $\Delta S$ ), tj. do stabiliziranja kompleksa. Naime, promjena reakcijske Gibbsove energije ( $\Delta G$ ) jednaka je (v. str. 559. i 566.):

$$\Delta_f G^\Theta = \Delta_f H^\Theta - T \Delta_f S^\Theta = - R T \ln K^\Theta \quad (6-15)$$

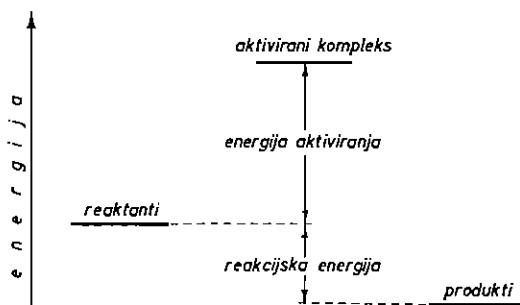
tj. konstanta stabilnosti kompleksa ( $K^\ominus$ ) (v. str. 459) raste s porastom pozitivne promjene entropije jer se entalpija reakcije ( $\Delta_H^\ominus$ ) malo mijenja.

**6.13.4. Reaktivnost kompleksa.** Na kraju treba spomenuti da jedan stabilniji kompleks ne mora biti i više inertan prema zamjeni (supstituciji) svojih liganada drugim ligandima, npr.:



Zbog toga možemo kompleksne podijeliti prema njihovoj reaktivnosti, tj. brzini zamjene liganada s drugim ligandima, na *inertne* i *labilne*.

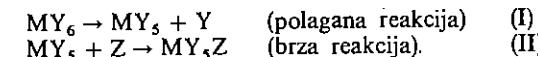
Razlog da stabilniji kompleks ne mora biti i manje reaktivan jest u tome što su stabilnost i reaktivnost vezane za dva različita fenomena. Stabilnost ovisi o razlici u energiji između reaktanata (centralnog metalnog iona i liganada) i produkta (kompleksa), tj. o reakcijskoj energiji, shematski prikazanoj na sl. 6.110. Što je kompleks stabilniji, to ima manji sadržaj energije. Reaktivnost (brzina zamjene liganada kompleksa s drugim ligandima) ovisi o razlici u energiji između kompleksa (sada reaktanta) i aktiviranog kompleksa kao međuproducta (sl. 6.110). Što je ta *energija aktiviranja* (v. str. 458) veća, to je kompleks manje reaktivan (manje labilan, odnosno više inertan). Američki kemičar H. TAUBE je prvi upozorio da elektronska struktura kompleksa ima znatnu važnost u njegovoj reaktivnosti.



Sl. 6.110. Relativne energije reaktnata, aktiviranog kompleksa i produkata kemijske reakcije

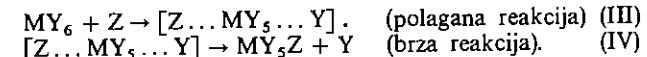
### 6.13. Kompleksni spojevi

Da vidimo na koji način utječe elektronska struktura kompleksa oktaedarske simetrije na njegovu reaktivnost u reakciji supstitucije. Označimo kompleksnu česticu sa  $MY_6$  (kako ligand Y može biti anion ili neutralna molekula, ne ćemo uzimati u obzir naboj kompleksne čestice), a novi ligand sa Z. Moguća su dva osnovna mehanizma reakcije supstitucije. Jedan je *proces disocijacije*:

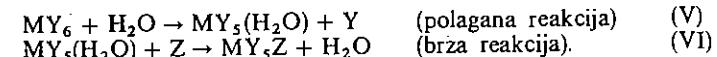


Vidimo da reaktivnost, tj. brzinu izmjene liganda kompleksa  $MY_6$  određuje proces disocijacije, jer je sporiji od procesa vezanja novog liganda Z na međuprojekt, na penta-koordinirani aktivirani kompleks  $MY_5$ . To je tzv.  *$S_{N}1$ -mehanizam*, jer je posrijedi supstitucija nukleofilne čestice (ligand je nukleofilna čestica jer se veže na nukleus, odnosno centralni metalni ion) u *unimolekulskoj* reakciji (brzina kemijske reakcije ovisi samo o jednom reaktantu, tj.  $MY_6$ ; v. str. 454).

Drugi mehanizam reakcije supstitucije jest *proces istisnuća*



Vidimo da u ovom slučaju brzinu izmjene liganda dirigira polaganja reakcija stvaranja hepta-koordiniranog aktiviranog kompleksa  $[Z \dots MY_5 \dots Y]$  kao međuproizvoda. Ovaj se zatim u brzoj reakciji pretvara istiskivanjem liganda Y u heksa-koordinirani kompleks  $MY_6Z$ . Polagana reakcija stvaranja aktiviranog kompleksa  $[Z \dots MY_5 \dots Y]$  jest bimolekulska reakcija (jer brzina reakcije ovisi o dvama reaktantima, tj.  $MY_6$  i Z; v. str. 455). Zato se ovaj mehanizam reakcije supstitucije naziva  *$S_N2$ -mehanizmom*. Ako i molekule samog otapala, na primjer  $H_2O$ , sudjeluju u reakciji supstitucije, imamo:



Kako je otapalo ( $H_2O$ ) u velikom suvišku, ono ne utječe na brzinu reakcije (V) (v. str. 455) koja određuje brzinu izmjene liganda. Zbog toga je nemoguće kazati da li se radi o  $S_N1$ -mehanizmu (tj. reakciji (I)) ili o  $S_N2$ -mehanizmu (tj. reakciji (V)) dok su prisutni  $MY_5$ ,  $H_2O$  i  $Z$ . U takvom slučaju najprije je potrebno ispitati reakciju između  $MY_6$  i  $H_2O$  u odsutnosti  $Z$ .

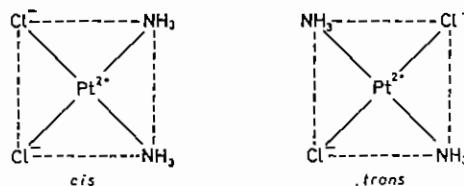
Iz razmatranja vidimo da se navedena dva mehanizma reakcije supstitucije razlikuju u tome što je u  $S_N1$ -mehanizmu glavni faktor kidanje veze između metalnog iona i liganda. Međutim, kod  $S_N2$ -mehanizma isto je tako važan, ako ne i važniji, faktor stvaranje dodatne veze između metalnog iona i liganda. Znači da označavanje  $S_N1$  ili  $S_N2$  pokazuje relativnu važnost kidanja ili stvaranja veze u reakciji koja određuje brzinu proresa supstitucije.

Odvija li se reakecija  $S_N$  2-mehanizmom, mora nastati u prijelaznom stanju hepta-koordinirani aktivirani kompleks  $[Z \dots M Y_5 \dots Y]$  iz heksa-koordiniranog  $MY_6$ . No, ligand Z može se ugurati u koordinacijsku sferu samo ako metalni ion ima slobodnu orbitalu dovoljno niske energije da primi elektrone koje daje Z. Kako se radi o oktaedarskoj koordinaciji kompleksa  $MY_6$ , to mora biti prazna jedna od  $t_{2g}$  orbitala ( $d_{xy}$  ili  $d_{xz}$  ili  $d_{yz}$ ). Međutim, Z se mora ugurati u koordinacijsku sferu između liganada Y, koji su smješteni u smjeru osi x, y i z. Znači, Z se mora ugurati upravo u smjeru  $t_{2g}$ -orbitala. Ako su sve  $t_{2g}$ -orbitale oku-

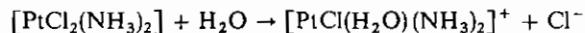
pirane barem jednim elektronom,  $Z$  se ne može ugurati zbog međusobnog odbijanja elektrona  $t_{2g}$ -orbitala i elektrona od  $Z$ . Prema tome, možemo zaključiti da su *labilni*, odnosno reaktivni ( $Z$  se može ugurati u koordinacijsku sferu) kompleksi elektronske konfiguracije  $d^0$ ,  $d^1$  i  $d^2$ , jer imaju slobodnu  $t_{2g}$ -orbitalu. Takvi su kompleksi metalnih iona  $\text{Ca}^{2+}$  ( $d^0$ ),  $\text{Ti}^{3+}$  ( $d^1$ ) i  $\text{V}^{3+}$  ( $d^2$ ). Obratno, *inertni* su kompleksi ( $Z$  se ne može ugurati u koordinacijsku sferu) iona  $\text{Cr}^{3+}$  ( $t_{2g}^3$ ), a osobito niskospinski kompleksi elektronske konfiguracije  $d^4$ ,  $d^5$  i  $d^6$ , kakvi su, na primjer, ioni  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_{2g}^4$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^5$ ) i  $\text{Pt}^{4+}$  ( $t_{2g}^6$ ).

Kompleksi s elektronima u  $e_g$  orbitalama reagiraju po  $S_N1$ -mehanizmu, jer bi po  $S_N2$ -mehanizmu morao nastati aktivirani kompleks pomoću orbitale visoke energije. Kod  $S_N1$ -mehanizma disocijacijom nastaje u prijelaznom stanju penta-koordinirani aktivirani kompleks, tj. oktaedarska simetrija prelazi u simetriju kvadratne piramide (v. sl. 6.88. b). Time se, kako pokazuju računi teorije ligandnog polja (v. str. 298), smanji energija cijepanja (4) kod kompleksa elektronske konfiguracije  $d^8$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) od  $-1,24$  na  $-1,04$ . Gubitak na energiji stabiliziranja ligandnog polja, tj. gubitak u stabilnosti aktiviranog kompleksa povećava energiju aktiviranja reakcije disocijacije (v. sl. 6.110) i smanjuje se reaktivnost takvog oktaedarskog kompleksa. To je slučaj oktaedarskih kompleksa iona  $\text{Ni}^{2+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ). Međutim, kod svih ostalih elektronskih konfiguracija,  $t_{2g}^3 e_g^2$ ,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $t_{2g}^5 e_g^2$  i  $t_{2g}^6 e_g^2$ , poraste energija cijepanja, tj. stabilnost penta-koordiniranog aktiviranog kompleksa. Time se smanjuje energija aktiviranja reakcije disocijacije i takvi su kompleksi labilni. To su oktaedarski visokospinski kompleksi iona  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) i  $\text{Co}^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ), kao i oktaedarski kompleksi iona  $\text{Cu}^{2+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ).

Kod mješovitih kompleksa na njihovu reaktivnost, tj. izmjenu određenog liganda, utječu drugi vezani ligandi. Tako kod kvadratnog rasporeda liganda oko centralnog iona  $\text{Pt}^{2+}$  u kompleksu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  postoje dva izomera:



*Trans*-izomer je reaktivniji i brže zamjenjuje ion  $\text{Cl}^-$  molekulom  $\text{H}_2\text{O}$  nego *cis*-izomer:

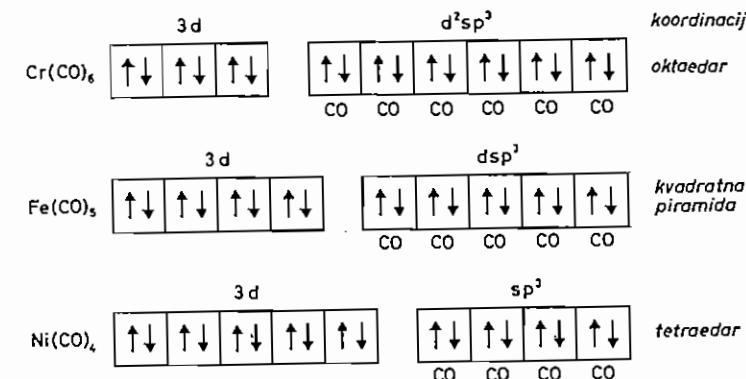


Očito je, dakle, da ion  $\text{Cl}^-$ , kada je u *trans*-polozaju prema drugom ionu  $\text{Cl}^-$ , olabavljuje njegovu vezu s centralnim ionom i omogućuje mu bržu izmjenu s drugim ligandom. To je tzv. *trans*-efekt, koji je to jači što se ligand koji ga izaziva lakše polarizira, tj. što ima mobilnije vanjske elektrone:  $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{CN}^-$ . Naime, što je ligand jači elektron-donor, to stvara veći negativni naboј na centralnom ionu (a time smanjuje njegovo elektron-akceptorstvo) u *trans*-smjeru i time slabiji je vez s ligandom u *trans*-polozaju (*trans*-elektron-donor). Međutim, ako ligand stvara s centralnim ionom i  $\pi$ -vezu, usprkos vrlo jakom elektron-donorstvu (npr. ion  $\text{CN}^-$ ), ne izaziva *trans*-efekt, već, obratno, čini reaktivnjim *cis*-izomer (*cis*-elektron-donor).

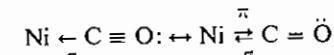
### 6.13. Kompleksni spojevi

**6.13.5. Metalni karbonili.** Metalni karbonili su kompleksi, kod kojih su na centralni metalni atom vezane molekule ugljik-monoksida, CO. Zbog toga su karbonili svrstavani, prema danas već zastarjeloj podjeli kompleksa, među tzv. *atomske komplekse*.

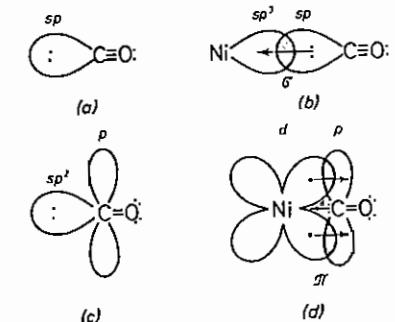
Tako atomi Cr, Fe i Ni, koji imaju u posljednjim (3d i 4s) orbitalama parni broj elektrona – 6, odnosno 8, odnosno 10 – postižu elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina kriptona od 18 elektrona, kada vežu 6, odnosno 5, odnosno 4 molekule CO, tj. 6, odnosno 5, odnosno 4 elektronska para:



Strukturnom analizom (elektronskom difraccijom) nađeno je da je veza između atoma Ni i C kraća nego što odgovara jednostrukoj  $\sigma$ -vezi. Očito, dakle, postoji između centralnog atoma i C atoma liganda u karbonilima *dvostruka veza*:



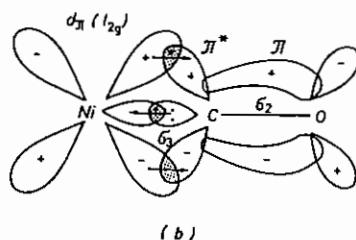
Znači, prema *teoriji valentne veze* nastaje  $\sigma$ -veza  $\text{Ni} \leftarrow \text{CO}$  preklapanjem popunjene 2s2p-hibridne orbitale donorskog atoma C u molekuli CO (sl. 6.111. a) s praznom 4s4p<sup>3</sup>-hibridnom orbitalom atoma Ni (sl. 6.111. b). To omogućuje preklapanje popunjene 3d-orbitale atoma Ni s praznom 2p-orbitalom atoma C u molekuli CO (sl. 6.111. c) pa nastaje dodatna  $\pi$ -veza  $\text{Ni} \rightarrow \text{CO}$  (sl. 6.111. d). Na taj



Sl. 6.111. Hibridne strukture molekule CO (a) i (c) i nastajanje  $\sigma$ -veze (b) i  $\pi$ -veze (d) između atoma Ni i molekule CO

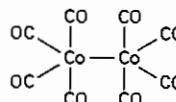
način jača veza između centralnog atoma i liganda, a dolazi i do delokaliziranja elektrona, tako da metalni atom (Ni) ostaje efektivno neutralan.

Analogno prema teoriji molekulske orbitale nastaje  $\sigma$ -veza između atoma Ni i molekule CO tako da molekula CO daje slobodan elektronski par iz molekulske  $\sigma$ -orbitale atoma C atomu Ni. No, istodobno d-elektroni atoma Ni prelaze u praznu protuveznu molekulsku  $\pi^*$ -orbitalu molekule CO (sl. 6.112) i nastaje dodatna  $\pi$ -veza.



Sl. 6.112. Nastajanje  $\sigma$  i  $\pi$ -veze između atoma Ni i molekule CO

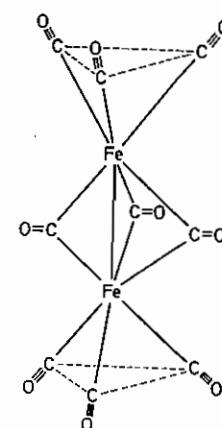
Atomi s neparnim brojem elektrona u posljednjim orbitalama, npr. Mn i Re sa 7 elektrona i Co sa 9 elektrona, ili uopće ne tvore stabilne karbonile, kao Mn, ili prave polinuklearne kompleksse kao Co i Re. Naime, stvaranjem polinuklearnog kompleksa centralni atomi postižu i opet stabilnu elektronsku konfiguraciju atoma plamenitog plina. Tako su u kobaltovu karbonilu,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , povezani kobaltovi atomi preko zajedničkog elektronskog para, pa tako svakom atomu Co pripada ne 9, već 10 elektrona. Tih 10 elektrona i 4 elektronska para od 4 molekule CO, vezane na svaki atom Co, čine ukupno 18 elektrona kripto-novne elektronske konfiguracije:



Analogno kod renijeva karbonila,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , nastaje elektronska konfiguracija radona.

Centralnim atomima zajednički elektronski par može potjecati i od zajedničke molekule CO, kao u polinuklearnim kompleksima  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (diželjezo-nonakarbonil) i  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (triželjezo-dodekakarbonil). Dakle, takvi polinuklearni kompleksi mogu nastati i kod atoma s parnim brojem elektrona, kada centralni atom ne raspolaže dovoljnim brojem liganada da bi postigao stabilnu elektronsku konfiguraciju. U navedenim polinuklearnim kompleksima  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  i  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , kao i u mnogim drugim polinuklearnim metalnim karbonilima postoje, dakle, *mosne karbonilne skupine* ( $>\text{C}=\text{O}$ ) koje povezuju metalne atome, kao i *rubne karbonilne skupine* ( $-\text{C}\equiv\text{O}$ ). Tako je u kompleksu  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  šest rubnih skupina CO, koје su vezane po tri na svaki atom Fe. Preostale tri su mosne skupine CO. Na sl. 6.113. prikazana je struktura tog kompleksa. Prema tome, u  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  prima svaki atom željeza po tri elektronska para od triju rubnih karbonilnih skupina, a daje svoja tri valentna elektrona da stvori tri  $\sigma$ -veze s tri mosne karbonilne skupine.

### 6.13. Kompleksni spojevi

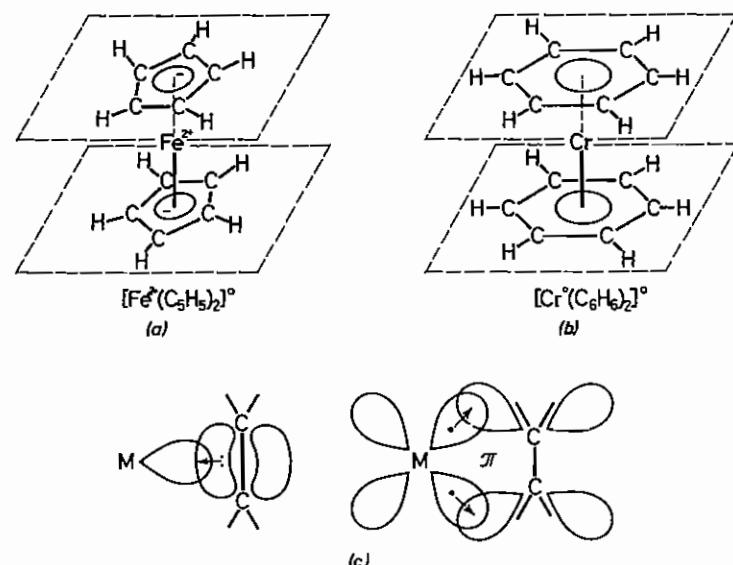


Sl. 6.113. Struktura kompleksa  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Kako atom Fe ima parni broj elektrona ( $Z = 26$ ), to bi mu na taj način preostao neparni broj elektrona. Međutim, kompleks  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  je dijamagnetičan, što upućuje na to da su svi elektroni spareni i da mora postojati i kovalentna veza između dva atoma željeza (time svaki atom željeza koristi svoja četiri valentna elektrona). To je u skladu i sa smanjenim razmakom između ta dva atoma.

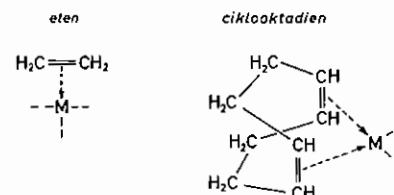
Veza metal-metal koja postoji u polinuklearnim karbonilima postoji i u mnogim drugim spojevima (v. str. 897). Takav je npr. molibden-diklorid (empirische formule  $\text{MoCl}_6$ ) čija je zapravo formula  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ . U tom je spoju (v. str. 987) šest atoma molibdena medusobno povezano tako da čine oktaedarsku metalnu nakupinu (engl. metal cluster). Zato i sve spojeve u kojima su medusobno kovalentno povezana dva metalna atoma i više nazivamo *spojevima s metalnim nakupinama* ili *rojevima* ili *grozdovima* (engl. cluster compounds).

Metalni karbonili, kao i cijano-kompleksi, sadrže vezu metal-ugljik. Postoje i drugi kompleksi (imetala i metaloida) koji sadrže takvu vezu, ali je u njima ugljikov atom sastavni dio organskog liganda pa ih nazivamo *organometalnim spojevima*. Među njima su posebno zanimljivi tzv. sandwich-spojevi. U njima se nalazi centralni metalni atom poput mesa između dvije plosnate organske molekulice kao dvije »krške kruha«, što je prikazano na sl. 6.114. a i b. Prvi ovakav sandwich-spoj dobiven je vezanjem ciklopentadienid-iona,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , na ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Nastali kompleks ima sastav  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  i naziva se *ferocenom*, odnosno *bis(η<sup>5</sup>-ciklopentadienil)željezo(II)* (v. sl. 6.114. a). Kao drugi primjer sandwich-kompleksa dajemo *bis(η<sup>5</sup>-benzen)krom(0)* (sl. 6.114. b). Vcza je između centralnoga metalnog atoma i organske molekule preko delokaliziranih  $\pi$ -elektrona organske molekulice, kako je prikazano na sl. 6.114. c, odnosno a i b. To jest, preklapanjem molekulskih  $\pi$ -orbitala organske molekule (kao donora) s praznom d-orbitalom centralnoga metalnog atoma (kao akceptora) nastaje  $\sigma$ -veza, zapravo veza triju centara (v. str. 234). Velika stabilnost takvih kompleksa tužači se dodatnom  $\pi$ -vezom, koja nastaje preklapanjem popunjene d-orbitale metalnog atoma (kao donora) s pogodno orijentiranim praznom protuveznom molekulskom orbitalom organske molekule (kao akceptora). Kako vczu u ovim kompleksima čine  $\pi$ -elektroni, nazivaju se često i  $\pi$ -kompleksima. Ovoj skupini kompleksa pripadaju i



Sl. 6.114. Struktura »sandwich«-kompleksa ferocena (a) i dibenzenkroma (b). Nastajanje veze (c) u  $\pi$ -kompleksima

olefinski kompleksi, u kojima je nezasjećena organska molekula olefina (sl. 6.114. c), na primjer:



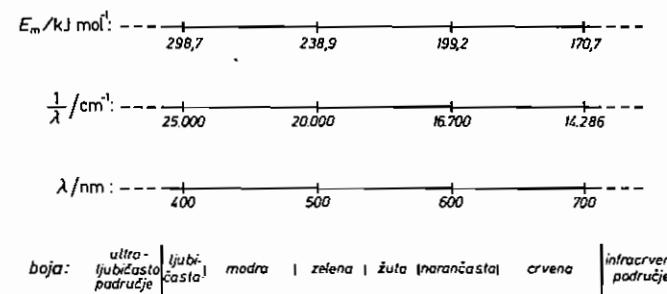
vezana na centralni metalni atom preko svojih  $\pi$ -elektrona dvostrukе veze.

**6.13.6. Adukti i klatrati.** *Adukti ili molekulski kompleksi* sastoje se od molekula i drugih jedinika koje su povezane s centralnom molekulom jačim van der Waalsovim silama, a imaju određeni stihometrijski sastav. Zbog toga su molekulski kompleksi vrlo nestabilni i manje značenja. Obično su stabilni pri niskoj temperaturi i visokom tlaku, kada dolaze van der Waalsove sile više do izražaja.

Ovoj vrsti kompleksnih spojeva pripadaju tzv. *klatrati* ili *klatratni spojevi*. To su spojevi kod kojih je centralna molekula potpuno okružena, odnosno zatvorena drugim molekulama kao u kakvom kavezu ili zatvoru (u latinskom jeziku »clathratus« znači »zatvoren iza rešetke«). Tako male molekule, kao HCl, HBr, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, i atomi plamenitih plinova stvaraju klatratne spojeve, tj. fungiraju kao centralne molekule koje su okružene s više većih organskih molekula (hidrokinon, fenol, neki amini itd.).

#### 6.14. BOJA ANORGANSKIH TVARI I APSORPCIJSKI SPEKTRI

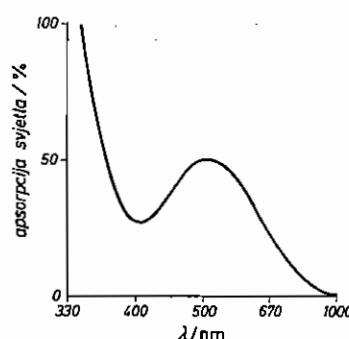
Boja neke tvari uzrokovana je apsorpcijom svjetlosti. Apsorbira li tvar od vidljivog dijela svjetlosti stanovito spektralno područje, tj. odgovarajuće boju (v. sl. 6.115), propušta (ako je prozirna) ili odbija (ako je neprozirna) svjetlost ostalog dijela spektra i boja tvari je komplementarna apsorbiranom boji. Znači, propušta li tvar od bijele svjetlosti, koja je na nju palila, fotone svih valnih duljina vidljivoga dijela spektra (oko 400 do 700 nm), ona je *bezbojna*, a ako ih potpuno apsorbira, ona je »crna«. Apsorbira li tvar iz bijele svjetlosti, na primjer, fotone svih valnih duljina od približno 400 do 600 nm, ona je crvene boje, jer propušta fotone valnih duljina od 600 do 700 nm. Isto tako je tvar žute boje ako apsorbira iz bijelog svjetla sve fotone valne duljine od približno 400 do 500 nm i od 600 do 700 nm, a propušta samo fotone valne duljine od približno 500 do 600 nm. Nadalje, tvar je ljubičaste boje ako od bijele svjetlosti propušta samo fotone valne duljine približno 400 nm, a sve ostale fotone valnih duljina do 700 nm apsorbira. Međutim, tvar može biti također ljubičasta ako od bijele svjetlosti apsorbira fotone valne duljine od približno 500 do 600 nm, a



Sl. 6.115. Vidljivi dio spektra s odgovarajućim bojama, valnim duljinama ( $\lambda$ ); valnim brojevima ( $1/\lambda$ ) i energijama fotona (E)

propušta sve fotone ljubičastoga, modrog i crvenoga spektralnog područja. Razlog je taj što mješavina modre i crvene svjetlosti daje također ljubičastu svjetlost. Prema tome, na temelju same boje tvari ne možemo zaključiti u kojem spektralnom području vidljivoga dijela spektra tvar apsorbira fotone. Zato je prijeko potrebno snimiti pomoću spektrofotometra *apsorpcijski spektrar* tvari (*apsorpcijska spektrometrija*). Takav apsorpcijski spektrar crvenoljubičaste vodene otopine titan-perklorata, Ti(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, prikazan je na sl. 6.116. Kako ta vodena otopina sadrži kompleksni ion [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, vidimo iz njegova apsorpcijskog spektra (u vidljivu području), da ion [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> najjače apsorbira fotone zelenoga spektralnog područja (maksimum je kod 492,6 nm, odnosno 20 300 cm<sup>-1</sup>), a najjače propušta fotone crvenog i ljubičastog dijela spektra. Zbog toga je otopina crvenoljubičasta.

Bezbojne tvari također apsorbiraju fotone, ali nevidljivoga ultraljubičastog dijela spektra. Sve pak tvari (koje sadrže dipolne molekule) apsorbiraju u nevidljivom infracrvenom spektralnom području.

Sl. 6.116. Elektronski apsorpcijski spektar kompleksnog iona  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 

Apsorpciju svjetlosti vrše, kako znamo, atomi, odnosno molekule tvari. Apsorbirana svjetlost (foton) takve je valne duljine ( $\lambda$ ), odnosno frekvencije ( $v$ ), da njezin elementarni kvant  $h\nu$  (energija fotona) odgovara razlici energije elektronskog sistema molekule u osnovnom, odnosno nižem ( $E'$ ) i višem energijskom nivou ( $E''$ ):

$$h\nu = E'' - E'.$$

Dakle, što je potrebna veća energija za prijelaz iz energijskog stanja  $E''$  u stanje  $E'$ , to je apsorbirani kvant svjetlosne energije  $h\nu$  veći, tj. to je frekvencija apsorbirane svjetlosti veća, odnosno valna duljina je manja, i bratno. Drugim riječima, kada je potrebna mala energija za prijelaz  $E' \leftarrow E''$ , tvar apsorbira u vidljivom i vrlo bliskom infracrvenom području spektra. Kako raste energija za prijelaz  $E' \leftarrow E''$ , tako se pomicaju apsorpcijski spektari preko vidljiva dijela u ultraljubičasti, te se i boja tvari nađe odgovarajući način mijenja.

Osim skoka elektrona iz nižeg energijskog nivoa u viši energijski nivo jednog te istog atoma u molekulama (ili ionu), može doći apsorpcijom energije zračenja i do premeštaja pobuđenog elektrona s jednog atoma u molekulama (ili ionu) u praznu orbital drugog atoma (ili iona). Takav premeštaj elektrona energijom zračenja moguće je i između iona i molekula otapala.

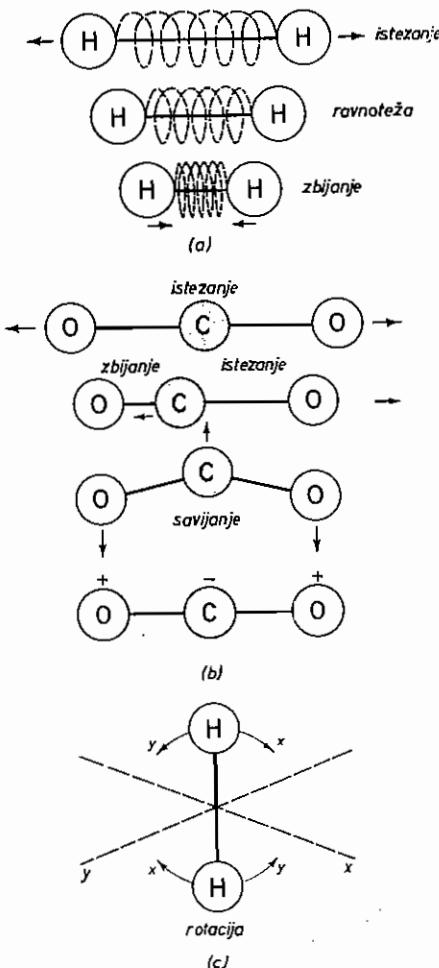
Kako ta vrsta apsorpcijskog spektra nastaje skokom ili premeštajem elektrona iz nižeg energijskog nivoa u viši (pomoću apsorbirane energije fotona), naziva se *elektronskim spektrom*. Energiju koja je potrebna za takve elektronske skokove ili premeštaje (u prvom redu valentnih elektrona) imaju foton ultraljubičastog i vidljivog dijela spektra. Zato je *spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom području* važna za ispitivanje molekulske strukture i elektronske konfiguracije.

Fotoni infracrvenoga spektralnog područja, valne duljine od 2 do 20 mikrometara ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^3 \text{ nm}$ ) – tzv. *blisko infracrveno područje* – nemaju dovoljno energije za pobuđivanje elektrona. Međutim, ta je energija dovoljna da izazove promjene energije vibracije (titranja) atoma unutar molekula. Apsorpcijski spektari u infracrvenom spektralnom području nastaju tako da pojedine skupine atoma u molekulama apsorbiraju infracrvenu svjetlost one frekvencije koja je jednaka frekvenciji titranja (vibracije) te skupine atoma, kao npr.  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  itd. Zračenja još manje energije, tj.  $\lambda > 20 \mu\text{m}$  – tzv. *daleko infracrveno područje* – mogu utjecati na energiju rotacije, odnosno orijentacije molekula. Zato apsorpcijske spektre u ovim spektralnim područjima nazivamo *molekulskim*.

#### 6.14. Boja anorganskih tvari i apsorpcijski spektri

spektrima. Tehnike snimanja takvih molekulskih spektara nazivamo – već prema spektralnom području – *infracrvenom spektrometrijom*, *mikrovalnom* i *radiofrekventnom spektroskopijom*.

*Vibracije atoma* unutar molekula, koje možemo studirati pomoću molekulskih spektara, moguće su zbog toga što kemijske veze nisu krute, već elastične. One se vladaju kao opruge i mogu se istegnuti, stisnuti i svinuti. Te promjene položaja atoma unutar molekula, njihove vibracije) zbijaju se s određenom amplitudom oko ravnotežnog položaja. Amplituda vibracije raste s porastom energije molekule (dovođenjem, npr., energije zračenja). Znači, ako promatramo vezu između dva atoma u diatomskoj molekuli, na primjer  $\text{H}_2$ , ona se periodički mijenja od oko isteže i steže (sl. 6.117.a). Prema tome, duljina veze se periodički mijenja od oko



Sl. 6.117. Vibracije atoma u diatomskoj (a) i linearnoj triatomskoj (b) molekulama. Rotacija linearne molekule (c)

67 pm do 81 pm, tj. izmjerena duljina veze od 74,13 pm jest *ravnotežna duljina veze*. Što molekula sadrži više atoma, to su vibracije atoma složenije. Tako linearna triatomska molekula  $\text{CO}_2$  može imati kombinaciju triju vrsta vibracija (sl. 6.117. b). Jedna vrsta je *simetrično istezanje*, pri čemu se atomi O udaljuju od atoma C. Druga vrsta je *nesimetrično istezanje i zbijanje*, pri čemu se atom C približava jednom atomu O, a udaljuje od drugog atoma O. Treća vrsta je *deformacija kuta* što ga zatvaraju veze C–O i koji iznosi u prosjeku  $180^\circ$ . To jest, dolazi do *savijanja* veza, jer se atom C kreće u suprotnom smjeru od atoma O. Tijekom vibriranja molekule  $\text{CO}_2$  (i drugih linearnih poliatomskih molekula) može doći i do *promjene dipolnog momenta*, što također uzrokuje apsorpciju zračenja.

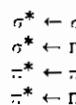
Pod *rotacijom molekule* razumijevamo njezine rotacije oko određenih osi. Ako je molekula linearna, postoje takve dvije osi koje su okomite na vezu (sl. 6.117. c). Kod nelinearnih molekula rotacija se obavlja oko tri osi.

Prema tome, iz molekulskih spektara moguće je zaključiti duljinu i jakost veze kao i kut između veza u molekulama. Drugim riječima, iz molekulskih spektara moguće je zaključiti *oblik molekula*. Za naročite zasluge na tom području istraživanja dodijeljena je Nobelova nagrada za kemiju fizičaru G. HERZBERGU (1971. godine).

Apsorbirana energija zračenja općenito se ne isijava kao svjetlost (znamo da elektron ostaje u podraženom stanju samo oko  $10^{-8}$  sekunde), već se pretvara u *topljinu* koja pridonosi vibraciji iona ili molekula u kristalnoj rešetki, odnosno vibraciji, rotaciji i gibanju molekula i iona u otopini. Međutim, može se apsorbirana energija isijavati sasvim ili djelomično kao svjetlost, i tada imamo pojavu *fosforescencije* i *fluorescencije*. Zajednički naziv za te procese je *luminescencija*. Kod *fluorescencije* molekula prelazi iz pobudenog singuletnog stanja (v. str. 172) izravno u osnovno singuletno stanje. Kod *fosforescencije* dolazi, međutim, do promjene multipliciteta stanja emisijom zračenja, tj. prijelaz iz pobudenog singuletnog stanja ide preko niže energijskog tripletnog stanja u osnovno singulentno stanje.

Što više bliskih energijskih nivoa stoji elektronima na raspolaganju, to je manji kvant svjetlosti  $h\nu$  potreban da ih digne iz nižeg energijskog nivoa u viši, tj. to jače je pomaknut apsorpcijski spektar tvari prema većim valnim duljinama – tvari su *obojene*. Elektronski sistem, pak, ima na raspolaganju to više bliskih energijskih nivoa što posjeduje više energijski bliskih orbitala, što je više mogućih rezonančnih elektronskih konfiguracija i što se sistem lakše polarizira (jer se polarizacijom dovede elektronima energija i njihov se energijski nivo približi višem energijskom nivou).

Elektronski spektri u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom spektralnom području općenito nastaju prijelazima elektrona koji obuhvaćaju  $\sigma$ ,  $\pi$  i nevezne (n) orbitale valentne ljske. Elektron kod prijelaza iz osnovnoga u pobuđeno stanje obično prelazi iz vezne ili nevezne orbitale u protuveznu orbitalu (što olabavljuje vezu). Dozvoljeni su samo prijelazi koji su poredani približno po padajućoj energiji:



#### 6.14. Boja anorganskih tvari i apsorpcijski spektri

Kod prijelaznih elemenata s djelomično popunjениm d ili f-orbitalama (v. str. 338) postoje i ovi prijelazi:



Prema tome, najveću energiju zahtijeva prijelaz  $\sigma^* \leftarrow \sigma$  i odgovara krajnjem ultraljubičastom području (ispod 200 nm). Takav slučaj imamo u apsorpcijskim spektima kisika i dušika. Prijelazi koji obuhvaćaju nevezne (n) elektrone i  $\pi$ -elektrone spadaju u spektralno područje od 200 do 1000 nm, već prema tome da li ima sistem više (laki atomi) ili manje (teški atomi) razmaknute  $\pi$ -orbitale. Zato su, na primjer, mnogi jodidi obojeni (v. str. 361). Prijelazi  $d \leftarrow d$  i  $f \leftarrow f$  obično odgovaraju vidljivom spektralnom području (v. sl. 6.118) i daju slabe apsorpcijske vrpce. Zapravo je  $d \leftarrow d$  prijelaz zabranjen (tzv. *Laporteovo pravilo*: kod elektronskog prijelaza mora se  $l$  mijenjati za  $\pm 1$ ), ali on stvarno postoji. To se tumači tako, da vjerojatno dolazi do preklapanja d-orbitala (centralnog metalnog iona) s p-orbitalama (liganda), te je  $d \leftarrow d$  prijelaz stvarno  $p \leftarrow d$  prijelaz koji je dozvoljen. Prema tome, što je veće miješanje odgovarajućih d i p-orbitala, to je jači intenzitet odgovarajuće vrpce.

Zbog tih razloga tvari koje su sastavljene od iona, odnosno molekula stabilne elektronske konfiguracije atoma plemenitog plina, većinom su *bezbojne* (npr. spojevi elemenata glavnih skupina periodnog sistema), jer je potrebna velika energija za pobudivanje elektrona stabilne konfiguracije. Tako je za pobudivanje p-elektrona iona  $\text{Ca}^{2+}$ , koji ima u zadnjoj elektronskoj ljesci elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina argona  $3s^2 3p^6$ , potrebna energija od  $2.869,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . To jest, ta je količina energije potrebna da se jedan mol iona  $\text{Ca}^{2+}$  prevede iz osnovnog stanja  $3s^2 3p^6$  u pobuđeno stanje  $3s^2 3p^5 4s^1$ . Tu količinu energije ima jedan mol fotona valne duljine  $\lambda = 41,7 \text{ nm}$ . Naime, molarna energija fotona valne duljine  $\lambda$  jest (v. str. 429):

$$E_m = h\nu L = \frac{hcL}{\lambda}. \quad (6-32)$$

odnosno:

$$\lambda = \frac{hcL}{E_m}. \quad (6-33)$$

Izrazimo li duljinu ( $\lambda$ ) u nm, onda je:

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot 10^9 \text{ nm/m} = 3 \cdot 10^{17} \text{ nm/s}.$$

Odatle iz odnosa (6-32) izlazi:

$$E_m = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^{17} \text{ nm s}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{\lambda}$$

$$E_m = \frac{119,7 \cdot 10^6 \text{ J nm mol}^{-1}}{\lambda}, \quad (6-34)$$

a iz (6-34) ili (6-33) dalje:

$$\lambda = \frac{119,7 \cdot 10^3 \text{ kJ nm mol}^{-1}}{E_m}, \quad (6-35)$$

odnosno:

$$\lambda/\text{nm} = \frac{1,197 \cdot 10^5}{E_m/\text{kJ mol}^{-1}}.$$

Prema tome, ako je za pobuđivanje jednog mola iona  $\text{Ca}^{2+}$  potrebna energija od 2869,4 kJ, onda je prema (6-35) valna duljina fotona, koji imaju tu energiju, jednaka:

$$\lambda/\text{nm} = \frac{1,197 \cdot 10^5}{2869,4} = 41,7.$$

Znači da ione  $\text{Ca}^{2+}$  mogu pobuditi samo fotoni krajnjega ultraljubičastog spektralnog područja i zbog toga su kalcijevi soli bezbojne. No, ako je tvar sastavljena od kationa koji snažno polarizira i aniona koji se lako polarizira (npr. ion  $\text{I}^-$ ), onda je ona obojena, odnosno boja se »produbljuje« s porastom polarizacije. Tako su  $\text{SbCl}_3$  i  $\text{SbBr}_3$  bezbojni, a  $\text{SbI}_3$  je crven;  $\text{TeF}_4$  i  $\text{TeCl}_4$  su bezbojni,  $\text{TeBr}_4$  je ervenožut, a  $\text{TeI}_4$  je crn.

Međutim, tvari koje sadrže ione prijelaznih i unutarnjih prijelaznih elemenata s nepotpunim d-orbitalama, odnosno f-orbitalama većinom su *obojene*. Osobito to vrijedi za ione prijelaznih elemenata, koji sadrže *nesparene d-elektrone*, kao u 4. periodi:

- 1 nespareni elektron:  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$
- 2 nespareni elektrona:  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$
- 3 nespareni elektrona:  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$
- 4 nespareni elektrona:  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$
- 5 nesparenih elektrona:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

Ioni, pak koji ne sadrže nesparene elektrone, kao  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , su bezbojni.

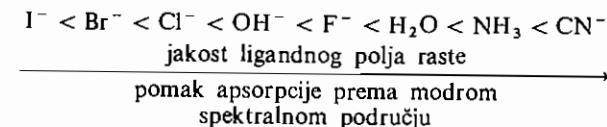
Boja kemijskih spojeva koji sadrže ione prijelaznih elemenata uzrokovana je tendencijom tih iona da grade *kompleksne ione*. Vidjeli smo, naime, da prema teoriji ligandnog polja (v. str. 295) električno polje koordiniranih liganada oko centralnog iona izaziva cijepanje energijskih nivoa d-orbitala te nastaju kod oktaedarske koordinacije  $t_{2g}$ -orbitale s nižom energijom i  $e_g$ -orbitale s višom energijom. Razlika u energiji ( $\Delta$ ) ovisi o jakosti ligandnog polja (v. sl. 6.90. i 6.92). Prema tome, elektroni  $t_{2g}$ -orbitale s nižom energijom mogu primanjem (apsorpcijom) svjetlosne energije prijeći u  $e_g$ -orbitale s višom energijom (tzv. d  $\leftrightarrow$  d *prijelaz*). Analogno vrijedi i za kvadratno i tetraedarsko ligandno polje (v. sl. 6.93. i 6.94). Apsorbirana svjetlosna energija mora biti jednaka energiji cijepanja ( $\Delta$ ):

$$hv = \Delta \quad (6-36)$$

Što je, dakle,  $\Delta$  veća (jako ligandno polje), to se apsorpcija svjetlosti više pomiče prema modrom (odnosno ljubičastom, odnosno ultraljubičastom) spektralnom području. obratno, što je  $\Delta$  manja (slabo ligandno polje), to se apsorpcija svjetlosti više pomiče prema crvenom i infracrvenom spektralnom području. Prema

#### 6.14. Boja anorganskih tvari i apsorpcijski spektri

tome, s porastom ligandnog polja pomiče se apsorpcija svjetlosti prema kraćim valnim duljinama, i obratno:



Zato se ovaj niz liganada naziva *spektrokemijskim nizom*. S tim u vezi mijenja se boja kemijskog spoja u komplementarnom smjeru, tj. od modre, zelene prema žutoj, odnosno bezbojnom. Ista interpretacija proizlazi i iz teorije molekulskih orbitala (v. str. 204). Naime, elektron pobuđen apsorbiranim energijom zračenja skače iz molekulske  $\pi_d$ -orbitale u  $\sigma_d^*$ -orbitalu, a njihova je razlika u energiji  $\Delta$  (v. sl. 6.118).

Evo nekoliko primjera utjecaja liganda na boju kompleksa:

kompleks:	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$
boja:	zeleno-, smed	modar	inodro- ljubičast	bezbojan
apsorpcija u:	naranča- stom	žutom	žuto- zelenoin	ultra- ljubičastom
kompleks:	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$	
boja:	zelen	ljubičast	žut	
apsorpcija u:	crvenom	zelenom	modrom	
kompleks:	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	
boja:	zelen	svjetlo- ljubičast	tamno- ljubičast	
apsorpcija u:	crvenom	zelnom	zelenom	
kompleks:	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		
boja:	svijetlozelen	žut		
apsorpcija u:	infracrvenom	modrom		

Prema tome, iz apsorpcijskog elektronskog spektra možemo odrediti energiju cijepanja ili odvajanja,  $\Delta$ . Na primjer, maksimum apsorpcije kompleksnog iona  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  je kod 492,6 nm (v. tablicu 6-V). Kako se  $\Delta$  obično izražava u jedinicama  $\text{cm}^{-1}$ , tj. valnim brojem ( $1/\lambda = \tilde{\nu}$ ), to ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ima  $\Delta$  od 20 300  $\text{cm}^{-1}$ , jer je:

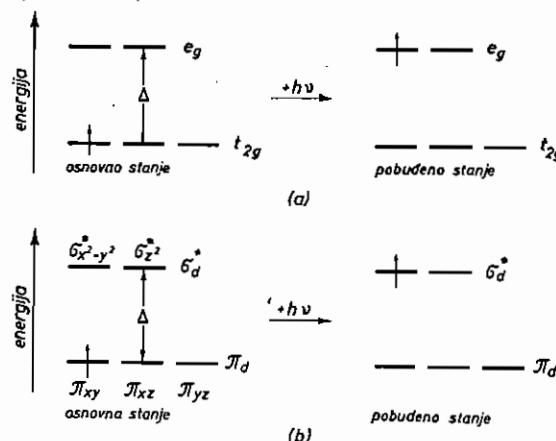
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{492,6 \text{ nm} \cdot 10^{-7} \text{ cm/nm}} = \frac{10^7}{492,6} \text{ cm}^{-1} = 20300 \text{ cm}^{-1}$$

Jedinica  $\text{cm}^{-1}$  naziva se zastarjelim nazivom *kayser* (po Kayseru) i označuje se s K. Izrazimo li energiju cijepanja ( $\Delta$ ) u  $\text{kJ mol}^{-1}$ , dobijemo pomoću jednadžbe (6-34):

$$\Delta_m = \frac{H9,7 \cdot 10^3 \text{ kJ nm mol}^{-1}}{492,6 \text{ nm}} = 243 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

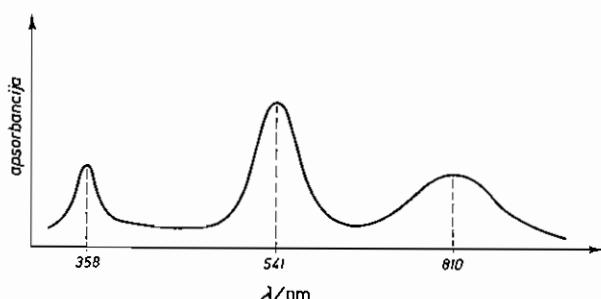
$1 \text{ kJ mol}^{-1}$  odgovara  $83,59 \text{ cm}^{-1}$  ( $83,59 \text{ K}$ ) ili  $1 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $1,196 \cdot 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Znači, tolika je energija potrebna da se pobudi jedan mol iona  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  tako da jedan elektron centralnog iona  $\text{Ti}^{3+}$  (elektronske konfiguracije  $3d^1$ ) skoči iz  $t_{2g}$ -orbitale u  $e_g$ -orbitalu (sl. 6.118. a), odnosno iz molekulske  $\pi_d$ -orbitale u  $\sigma_d^*$ -orbitalu (sl. 6.118. b).



Sl. 6.118. Elektronske konfiguracije kompleksnog iona  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  u osnovnom i pobudenom stanju

Kada centralni metalni ion sadrži više nego jedan elektron (v. tablicu 6-V), situacija je znatno složenija. Tada se može istodobno pobuditi i više elektrona,



Sl. 6.119. Elektronski apsorpcijski spektar kompleksnog iona  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

#### 6.14. Boja anorganskih tvari i apsorpcijski spektri

a osim toga međuelektronska odbijanje mogu izazvati i dodatna pobudena stanja. Zbog toga može nastati u apsorpcijskom spektru više apsorpcijskih vrpca (sl. 6.119), odnosno maksimuma apsorpcije (v. tablicu 6-V).

TABLICA 6-V  
Elektronske konfiguracije, boja, maksimumi apsorpcije i  $\Delta$  nekih metalnih iona kompleksno vezanih s molekulama  $\text{H}_2\text{O}$

Ion	Konfiguracija	Boja	Maksimumi apsorpcije $\lambda/\text{nm}$	$\Delta/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_m/\text{kJ mol}^{-1}$
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$t_{2g}^1 e_g^0$	ljubičast	492,6	20 300	243,1
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$t_{2g}^2 e_g^0$	zelen	389: 562	17 850	213,4
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^3 e_g^0$	ljubičast	358: 541: 810	12 400	148,5
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$t_{2g}^3 e_g^0$	ljubičast	264: 407: 580	17 400	208,4
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$t_{2g}^3 e_g^2$	bezbojan	—	14 300	170,7
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^4 e_g^2$	zelenkast	962	10 000	119,7
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^5 e_g^2$	ružičast	515: 625: 1220	9 300	111,3
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^6 e_g^2$	zelen	395: 741: 1176	8 500	101,7
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^6 e_g^3$	modar	794	13 000	155,6

Nadalje, što je elektronska konfiguracija stabilnija, to je za njezino pobuđivanje potreban veći kvant apsorbirane svjetlosti. Kako je elektronska konfiguracija  $d^5$  kod iona  $\text{Fe}^{3+}$  stabilnija od one  $d^6$  kod iona  $\text{Fe}^{2+}$ , to se apsorpcija svjetlosti pomiče prema kraćim valnim duljinama:

kompleks:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$        $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   
boja: svjetlozelen      bezbojan  
apsorpcija u: infracrvenom      ultraljubičastom

Medutim, ovdje igra veliku ulogu i veći pozitivni naboј iona  $\text{Fe}^{3+}$ , koji povisuje energiju cijepanja (v. str. 316 i tablicu 6-V). Kako je, nadalje, elektronska struktura kompleksnog iona  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  stabilnija nego iona  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (koji sadrži jedan nespareni elektron), to možemo očekivati da se elektroni prvog kompleksa teže pobuđuju (žute je boje) nego drugog kompleksa (on je crvenosmeđe boje). Međutim, njihove su molarne energije cijepanja približno iste i iznose za  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   $404,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a za  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $418,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Razlog je i opet u višem pozitivnom naboju metalnog iona u kompleksu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . No, s druge strane, taj viši pozitivni naboј na ionu  $\text{Fe}^{3+}$  sprečava prijelaz elektrona  $\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$  i slabu  $\pi$ -vezu (v. sl. 6.101. b), tako da je razlika u  $\Delta$  mala.

Utjecaj polarizacije aniona na promjenu boje spojeva prijelaznih elemenata sa stabilnom elektronskom konfiguracijom ( $d^{10}$ ) lijepo se vidi kod halogenida srebra i žive. Kako sklonost polarizaciji raste u nizu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , to se apsorpcija svjetlosti pomiče prema većim valnim duljinama:  $\text{AgCl}$  je bezbojan,  $\text{AgBr}$  je bijedožut, a  $\text{AgI}$  je izrazito žut;  $\text{HgCl}_2$  je bezbojan, a  $\text{HgI}_2$  je crven. Nadalje, kadmijsulfid,  $\text{CdS}$ , boje je narančastožute itd. Polarizacijom aniona vjerojatno je omogućeno premještanje elektrona, apsorpcijom energije zračenja, s polariziranog aniona u prazne orbitale metalnog iona.

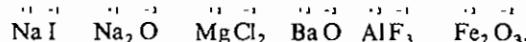
Isto je tako intenzivna boja kompleksnih iona s centralnim metalnim atomom visokog oksidacijskog broja, kao npr.  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{MnO}_4^-$ , uzrokovana analognim premeštanjem elektrona (apsorpcijom fotona vidljivog spektra) s liganda (atom kisika) na centralni metalni atom (atom Cr, odnosno Mn). Nadalje, intenzivna boja spojeva koji sadrže atome različitog oksidacijskog stupnja, npr. K $\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$  (v. str. 939), potječe od premeštanja elektrona s atoma nižeg na atom višeg oksidacijskog broja apsorpcijom svjetla u vidljivom spektralnom području. Drugim riječima, apsorpcijom svjetla (fotona) odigrava se stalna redukcija i oksidacija dotičnih atoma unutar molekule:  $\overset{+2}{\text{Fe}} \rightleftharpoons \overset{+3}{\text{Fe}}$ .

## 6.15. OKSIDACIJSKI BROJ I STEHIOMETRIJSKA VALENCIJA

Valencija atoma je njegova sposobnost da se veže s određenim brojem drugih atoma. Kazali smo da je monovalentan onaj atom koji se uvijek veže s jednim atomom bilo kojeg elementa i takav je atom vodika, jer ima samo jedan elektron. Vidjeli smo da drugi atomi mogu angažirati za vezu i više elektrona te mogu biti polivalentni, pa i različito valentni, tj. multivalentni. Valenciju atoma, koja proizlazi iz stehiometrijskog odnosa međusobno spojenih atoma, nazivamo *stehiometrijskom valencijom*. Stehiometrijska valencija atoma ovisi o broju elektrona koje je taj atom angažirao da se poveže s drugim atomima. Način angažiranja elektrona (oba atoma daju elektrone, ili jedan daje a drugi prima) dovodi do različitih vrsta veze. Tako su atomi klora i vodika angažirali svaki po jedan od svojih elektrona u spoju HCl i stehiometrijska valencija klora i vodika u ovom spoju je 1. Međutim u spoju  $\text{ClO}_2$  atom klora angažira četiri elektrona, a kisikovi atomi po dva elektrona, te je stehiometrijska valencija klora u tom spoju 4, a kisika 2. Analogno u spoju  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , klorov atom angažira svih svojih sedam elektrona i stehiometrijska mu je valencija 7.

Umjesto naziva stehiometrijska valencija znatno više koristi se naziv *oksidacijski broj* ili *stupanj oksidacije* koji odgovara *oksidacijskom stanju* atoma. Naime, uklanjanje (ili angažiranje) elektrona s nekog atoma je reakcija oksidacije (str. 422). Znači, oksidacijski broj atoma u elementarnom stanju je nula. Kako oksidacijski broj obično označujemo arapskim brojem iznad simbola elementa, to onda imamo npr.:  $\overset{0}{\text{C}}$ ,  $\overset{0}{\text{Zn}}$ ,  $\overset{0}{\text{Fe}}$  itd.

Oksidacijski broj monoatomskih iona u ionskim spojevima jednak je, prema tome, ionskoj valenciji ili elektrovalenciji. Zbog toga oksidacijski broj može imati pozitivan i negativan predznak, odnosno može biti pozitivan i negativan. Predznak se stavlja ispred broja, za razliku od naboja iona gdje se predznak stavlja iza broja. Na primjer:

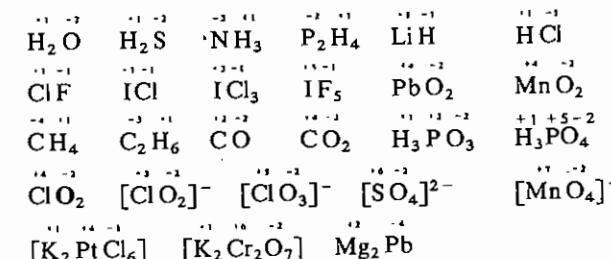


Prema tome, oksidacijski broj atoma u kovalentnim spojevima lako dobijemo ako elektronski par u vezi atoma pribrojimo atomu veće elektronegativnosti. Odатле izlazi da fluor sa svojom maksimalnom elektronegativnošću ima u svojim spojevima oksidacijski broj -1. Zbog istog razloga ima kisik oksidacijski broj -2, osim u spoju s fluorom i u peroksidnoj i superoksidnoj skupi-

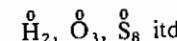
## 6.15. Oksidacijski broj i stehiometrijska valencija

pini (v. niže). Atomi metala imaju opet pozitivan oksidacijski broj. Jedino u intermetalnim spojevima atom metala veće elektronegativnosti ima negativan oksidacijski broj. Vodik ima u spojevima s nemetalima i metaloidima uvijek oksidacijski broj +1, dok mu je taj broj u spoju s metalima (metalni hibridi) -1. Takav negativni ion vodika  $\text{H}^-$  s popunjenom K-ljuskom stvarno i postoji u metalnim hidridima. Naime, prilikom elektrolize rastaljenih alkalijskih hidrida razvija se vodik na anodi (+ polu):  $2\text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2e^-$ .

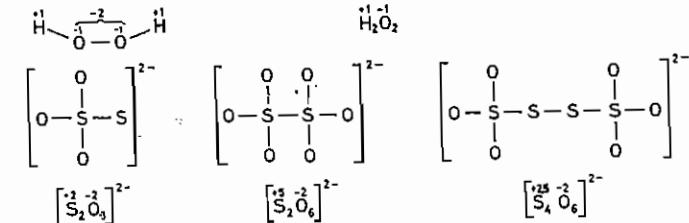
Uzmemo li, dakle, da atom veće elektronegativnosti ima negativan, a atom manje elektronegativnosti pozitivan oksidacijski broj, imamo u idućim primjerima ove oksidacijske brojeve spojenih atoma:



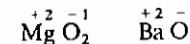
Naravno da se elektronski par između dva istovrsna atoma u molekuli elementarne tvari ne priklanja ni jednom atomu, pa se veza između dva istovrsna atoma (nepolarna veza) ne može »ionizirati«. Drugim riječima, oksidacijski broj atoma u molekuli elementarne tvari je nula, npr.:



Zbog istog razloga imaju istovrsni atomi, koji su zajedno povezani kao skupina u nekoj kompleksnoj molekuli, ili ionu, isti oksidacijski broj, tj. cijela skupina istovrsnih povezanih atoma promatra se kao jedinstvena i oksidacijski broj se ravnomjerno raspoređuje. To je tzv. *srednji oksidacijski broj*. Evo primjera:

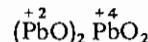


U prvom primjeru imamo vodikove atome vezane na peroksidnu skupinu  $-\text{O}-\text{O}-$ , u kojoj je oksidacijski broj kisika -1. Kada je peroksidna skupina vezana za metalni ion, dolazi kao peroksid-ion  $\text{O}_2^{2-}$ , npr. u magnezij-peroksidu i barij-peroksidu:

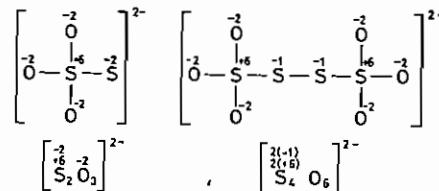


Odmah vidimo da je u nekim slučajevima potrebno znati i kako su atomi međusobno povezani ako hoćemo kazati kakav im je oksidacijski broj. Tako je u  $\text{BaO}_2$

oksidacijski broj barija + 2, a ne + 4, dok je u  $\text{PbO}_2$  oksidacijski broj olova + 4, a ne + 2. Naime, u prvom slučaju je barijev ion vezan na peroksid-ion, a u drugom slučaju su na olovni ion vezana dva kisikovaиона. Ili dalje, u  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  je oksidacijski broj olova + 2 i + 4, jer je  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  sastava:



Potpuno analogno možemo uzimati i već spomenuta dva iona  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (tiosulfat-ion) i  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (tetratjonat-ion). Iz njihovih strukturalnih formula vidimo da svi atomi sumpora nisu jednak angažirani sa svojim valencijama. Atom sumpora koji je vezan na centralni sumporni atom u ionu  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  očito ima isti oksidacijski broj kao i atom kisika, tj. -2, a centralni atom sumpora ima onda oksidacijski broj +6 (kao i u sulfat-ionu  $\text{SO}_4^{2-}$ , pa mu je odatile i ime tiosulfat-ion). Dva sumporna atoma u ionu  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , koji vežu ostala dva centralna atoma sumpora, čine jednu skupinu  $-\text{S}-\text{S}-$ , koja je analogna peroksidnoj skupini  $-\text{O}-\text{O}-$ . Dakle, skupina  $-\text{S}-\text{S}-$  je divalentna i oksidacijski broj svakog od ta dva atoma jest -1, pa je od centralnih atoma sumpora +6. Vidimo da tek poznavanje strukture kemijskog spoja omogućuje pravilno zaključivanje o oksidacijskom broju spojenih atoma:



Međutim, kod stehiometrijskih računa (u vezi s redoks-jednadžbama, str. 445) pogodnije je služiti se srednjim oksidacijskim brojem.

Pitanje je sada koliko je maksimalno mogući pozitivan, odnosno negativan oksidacijski broj nekog atoma. Kako oksidacijski broj dobijamo tako da elektronski par u vezi atoma pribrojimo atomu veće elektrownegativnosti, to je očito da je maksimalan pozitivan oksidacijski broj atoma jednak ukupnom broju valentnih elektrona. Kod atoma elemenata glavnih skupina periodnog sustava, tj. kod s-elemenata i p-elemenata ukupni broj valentnih elektrona jednak je broju s-elektrona i p-elektrona vanjske elektronske ljske. Znači da je maksimalan pozitivan oksidacijski broj atoma nekog elementa glavne skupine jednak broju  $s+p$  valentnih elektrona (tj. zadnjoj znamenki skupine). Tako je maksimalan pozitivan oksidacijski broj atoma ugljika i silicija + 4, dušika i fosfora + 5, sumpora + 6, klora + 7 itd. Maksimalan negativan oksidacijski broj atoma nekog elementa glavne skupine (nemetala i semimetala) dobijemo ako od broja osam ( $s^2p^6$ ) odbijemo broj  $s+p$  valentnih elektrona (tj. zadnju znamenku skupine). Tako je maksimalan negativan oksidacijski broj atoma ugljika i silicija - 4, dušika i fosfora - 3, sumpora i kisika - 2, halogenih elemenata - 1 itd.

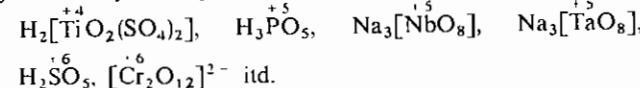
Ovisnost maksimalnog oksidacijskog broja atoma prijelaznih elemenata o njihovoj skupini u periodnom sustavu znatno je zamršenija. Valentni elektroni, naime, atoma prijelaznih elemenata jesu s-elektroni vanjske elektronske ljske (većinom 2 elektrona, v. tablicu 5-I), a djelomično i d-elektroni prethodnoga kvantnog

nivoa. Što je energija d-elektrona manja, to je on manje na raspolažanju kao valentni elektron za kemijsku vezu. Energija d-elektrona (odnosno d-orbitala) ovisi o efektivnom naboju jezgre, odnosno efektivnom naboljnom broju jezgre ( $Z^*$ , v. str. 186) i što je taj naboј veći, energija elektrona je manja, pa je elektron manje na raspolažanju za kemijsku vezu. Uzduž niza prijelaznih elemenata (slijeva nadesno u periodnom sistemu) stalno raste naboј odnosno naboljni broj atomske jezgre ( $Z$ ). Međutim, zbog nepotpunog zasjenjenja naboja jezgre d-elektronima, efektivni naboј odnosno naboljni broj jezgre ( $Z^*$ ) sve više raste prema kraju prijelaznog niza. Nadalje, d-elektroni koji ulaze u prazne d-orbitale energijski su bogatiji i jače zasjenjuju naboј jezgre nego d-elektroni koji popunjaju d-orbitale, jer se par elektrona medusobno odbija. Osim toga, nespareni d-elektroni (elemenata 3. do 7. skupine) lakši ulaze u kemijsku vezu nego spareni d-elektroni (elementa 8. do 12. skupine) pa je prema kraju prijelaznog niza sve manje d-orbitala otvoreno za kemijsku vezu. Zbog toga maksimalan broj valentnih d-elektrona najprije raste do sredinc prijelaznog niza, a zatim opada i kod cinkove skupine su jedino dva s-elektrona valentni elektroni. No s porastom kvantnog stanja vanjske su d-orbitale sve dalje od atomske jezgre, a time raste energija elektrona i oni su više na raspolažanju kao valentni elektroni čak i kod elemenata 8. do 11. skupine. Na temelju svih tih razmatranja lako možemo zaključiti da je maksimalni oksidacijski broj atoma prijelaznih elemenata jednak broju skupine za elemente od 3. do 7. skupine, a zatim opada od 8. do 12. skupine, ali raste odozgo prema dolje u 8. do 11. skupini. Najniži oksidacijski broj atoma prijelaznih elemenata, je (nz oksidacijski broj 0) obično +2 i +1 (ns-elektroni), ali raste čak i do vrijednosti maksimalnog oksidacijskog broja kod elemenata u prvoj polovici prijelaznog niza. To je i razumljivo jer su svi d-elektroni atoma tih elemenata valentni elektroni. Uzmemo li u obzir samo one najniže i maksimalne oksidacijske brojeve od prilično stabilnih oksidacijskih stanja, imamo:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+3, +4	+2, +5	+2, +6	+2, +7	+2, +3	+2, +3	+2	+1, +2	+2
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+4	+5	+3, +6	+4, +7	+2, +6	+2, +4	+2, +4	+1	+2
Lu	Hf	Ta	W	Rc	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+4	+5	+4, +6	+4, +7	+4, +8	+3, +5	+2, +4	+1, +3	+1, +2

Atomi unutarnjih prijelaznih elemenata popunjavaju ( $n-2$ )f-orbitale i njihova posljednja kvantna stanja imaju dva ns-elektrona uz eventualno jedan ( $n-1$ ) d-elektron (v. tablicu 5-I) pa se ti elektroni lako mogu angažirati kao valentni elektroni. Od čvrsto vezanih 4f-elektrona tek jedan ili dva mogu biti valentni elektroni. Zato je karakterističan oksidacijski broj atoma lantanida +3 (no postoje i +2 i +4, v. str. 950). Kako je angažiranje 5f-elektrona za kemijsku vezu znatno lakše (više kvantno stanje), to kod atoma aktinida uz oksidacijski broj +3 može porasti oksidacijski broj i do +6 (v. str. 954).

Ta činjenica da je maksimalan pozitivan oksidacijski broj jednak ukupnom broju valentnih elektrona može nam u stanovitim slučajevima indicirati prisutnost peroksidne skupine u molekulama, odnosno može nam pokazati koliki je oksidacijski broj. Tako je oksidacijski broj centralnog atoma u perokso-spojevima ovaj:



No, u nekim slučajevima takav jednostavni zaključak ne možemo izvesti. Tako je u peroksokromatu  $K_3[CrO_8]$ , oksidacijski broj kroma +5, a ne +6. To se moglo zaključiti iz izomorfije  $K_3[CrO_8]$  sa  $K_3[NbO_8]^{+5}$  i  $K_3[TaO_8]^{+5}$ .

Iz navedenog slijedi da postoji ovaj jednostavni odnos:

$$\text{naboj čestice} = (\text{suma pozitivnih oksidacijskih brojeva}) + (\text{suma negativnih oksidacijskih brojeva}).$$

Odatle možemo uvijek odrediti bilo koju od tih veličina kada su poznate ostale. Radi li se, dakle, o neutralnoj molekuli, onda je suma pozitivnih oksidacijskih brojeva jednaka sumi negativnih oksidacijskih brojeva. Drugim riječima, iz poznatih oksidacijskih brojeva povezanih atoma, odnosno u najjednostavnijem slučaju iz njihove skupine u periodnom sistemu, lako dobijemo formulu spoja. Tako elementi od 17. do 14. skupine (tj. negativan oksidacijski broj mijenja se od -1 do -4) daju s metalnim elementima od 1. do 6. skupine (tj. pozitivan oksidacijski broj raste od +1 do +6), spojeve općenitog sastava prikazanog u tablici 6-VI.

TABLICA 6-VI

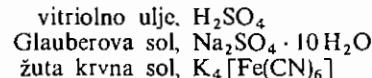
Općeniti sastav spojeva između elemenata od 1. do 6. skupine s elementima od 14. do 17. skupine periodnog sistema

Skupina nemetala	Skupina metala	1	2	3	4	5	6
17		MX	MX <sub>2</sub>	MX <sub>3</sub>	MX <sub>4</sub>	MX <sub>5</sub>	MX <sub>6</sub>
16	M <sub>2</sub> X	MX	M <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	MX	M <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	M <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	
15	M <sub>3</sub> X	M <sub>3</sub> X <sub>2</sub>	MX	M <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	M <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	M <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	
14	M <sub>4</sub> X	M <sub>2</sub> X	M <sub>4</sub> X <sub>3</sub>	MX	M <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	M <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	

Osim navedenog označivanja oksidacijskih brojeva arapskim brojevima iznad simbola, postoji i označavanje ispred simbola, odnosno imena. Osim toga, označuje se oksidacijski broj i rimskim brojevima, i to obično desno gore kraj simbola kao i u zagradi iza simbola, odnosno imena. Tako +5-valantan, odnosno +V-valantan arsen u nekom spoju možemo pisati +5 arsen ili arsen(V) ili arsen(+V), ili  $As^{+5}$  ili  $As^V$  ili  $As(V)$ .

## 6.16. NAZIVI ANORGANSKIH KEMIJSKIH SPOJEVA

S razvojem kemije, a posebno teorije kemijske veze, razvijali su se i nazivi kemijskih spojeva. Gotovo do početka 20. stoljeća odnosili su se nazivi kemijskih spojeva obično na njihova fizička i neka druga osobita svojstva, na njihovo dobivanje, na ime osobe koja ih je prva dobila itd. Spomenut ćemo samo ova tri primjera:



## 6.16. Nazivi anorganskih kemijskih spojeva

Današnji nazivi kemijskih spojeva proizlaze manje ili više iz njihove konstitucije i strukture. No, treba naglasiti da su još uvijek čvrsto ukorijenjeni »stariji« nazivi, ali se sve više susreću *racionalni nazivi*, koji su striktno odraz konstitucije i strukture kemijskih spojeva. Nije potrebno naglašavati kolika je prednost za kemičare *racionalka nomenklatura*. Racionalnu nomenklaturu već je predložila Komisija za nomenklaturu Internacionale unije za čistu i primijenjenu kemiju.

**6.16.1. Nazivi ionskih spojeva.** Ime ionskog spoja sastoji se (složenica) od imena kationa i aniona, i to ime kationa uvijek je prvo.

(a) **Ime monoatomnog kationa**

$Na^+$  = natrijev ion,  $Ba^{2+}$  = barijev ion itd. Postoje li različiti valentni ioni istog atoma, stavljaju se valencija u zagradu uz ime iona. Kod starije nomenklature označavala se niža valencija nastavkom *o* a viša nastavkom *i* na latinsko ime, na primjer:

$Cu^+$	= bakar(I)-ion (prije kupro-ion)
$Cu^{2+}$	= bakar(II)-ion (prije kupri-ion)
$Fe^{2+}$	= željezo(II)-ion (prije fero-ion)
$Fe^{3+}$	= željezo(III)-ion (prije feri-ion)

(b) **Ime monoatomnog aniona.** Uz latinsko ime dolazi nastavak *id*, na primjer:

$F^-$	= fluorid-ion	$As^{3-}$	= arsenid-ion
$O^{2-}$	= oksid-ion	$C^{4-}$	= karbid-ion
$S^{2-}$	= sulfid-ion	$Si^{4-}$	= silicid-ion
$N^{3-}$	= nitrid-ion	$Se^{2-}$	= selenid-ion
$P^{3-}$	= fosfid-ion		

(c) **Ime kompleksnog iona.** Razlikovat ćemo tri glavna slučaja:

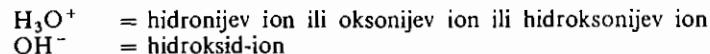
(α) **Ime kompleksnog aniona** prema uobičajenoj nomenklaturi ovisi o oksidacijskom broju centralnog atoma. S porastom oksidacijskog broja imamo ove dodatke (prefiks) i nastavke (sufiks) na latinsko ime: ---id, hipo---it, ---it, hipo---at, ---at, per---at. Anioni s perokso-skupinom imaju u imenu dodatak perokso---. Na primjer:

$Cl^-$	= klorid-ion	(oks. broj atoma Cl = - I)
$ClO^-$	= hipoklorit-ion	(oks. broj atoma Cl = I)
$ClO_2^-$	= klorit-ion	(oks. broj atoma Cl = III)
$ClO_3^-$	= klorat-ion	(oks. broj atoma Cl = V)
$ClO_4^-$	= perklorat-ion	(oks. broj atoma Cl = VII)

ili

$S^{2-}$	= sulfid-ion	(oks. broj atoma S = - II)
$SO_2^{2-}$	= hiposulfit-ion	(oks. broj atoma S = II)
$S_2O_4^{2-}$	= hipodisulfit-ion	(oks. broj atoma S = III)
$SO_3^{2-}$	= sulfit-ion	(oks. broj atoma S = IV)
$S_2O_6^{2-}$	= hipodisulfat-ion	(oks. broj atoma S = V)
$SO_4^{2-}$	= sulfat-ion	(oks. broj atoma S = VI)
$SO_5^{2-}$	= perokso sulfat-ion	(oks. broj atoma S = VI)
$S_2O_8^{2-}$	= perokso disulfat-ion	(oks. broj atoma S = VI)

(β) Posebno ime kompleksnog iona, na primjer:



(γ) Racionalno ime kompleksnog iona. Osnovna pravila:

(1) Osnovno ime daje centralni atom. Kod kompleksnog aniona odbaci se od latinskog imena nastavak *um*, odnosno *ium* i doda nastavak *at*, npr.: ferat, kobaltat, argentat, kromat, kuprat, cinkat, plumbat, aluminat, galat itd.

(2) Ispred osnovnog imena dolaze imena liganada.

(3) Ispred imena liganda dolazi njegov broj u grčkom jeziku: mono-, di-, tri-, tetra- itd. Ako je ligand kompleksnog sastava ili organska molekula ili ion, stavlja se u okruglu zagradu, a ispred zagrade dolazi njegov broj, i to: bis-, tris-, tetrakis- itd.

(4) Prvi od liganada dolaze u formuli anioni a zatim molekule i to abecednim redom. U imenu dolaze ligandi abecednim redom bez obzira na poredak u formuli.

(5) Oksidacijski broj centralnog atoma dolazi u zagradi iza njegova imena.

(6) U polinuklearnim kompleksima dolazi ispred imena broj centralnih atoma u grčkom jeziku. Pred ime »mosta« dolazi grčko slovo  $\mu$ .

(7) Struktura kompleksa gdje su svi atomi u nekom lancu ili prstenu vezani na centralni atom označuje se prefiksom  $\eta$ ; broj vezanih atoma označuje se indeksom desno gore (na pr.  $\eta^5$ ).

**Ime liganda.** Anionski ligand dobiva nastavak *o*. Dakle:  $\text{NH}_3$  = amin (ili ammin);  $\text{H}_2\text{O}$  = akva;  $\text{CO}$  = karbonil; »en« = etilendiamin;  $\text{H}^+$  = hidrogen;  $\text{NO}$  odnosno  $\text{NO}^+$  = nitrozil;  $\text{F}^-$  = fluoro;  $\text{Cl}^-$  = kloro;  $\text{Br}^-$  = bromo;  $\text{I}^-$  = jodo;  $\text{O}^{2-}$  = okso;  $\text{OH}^-$  = hidroksa;  $\text{CN}^-$  = cijano;  $\text{NO}_2^-$  = nitro;  $\text{ONO}^-$  = nitrito;  $\text{S}^{2-}$  = tio;  $\text{SCN}^-$  = tiocijanato;  $\text{NCS}^-$  = izotiocijanato;  $\text{O}_2^{2-}$  = perokso;  $\text{SO}_4^{2-}$  = sulfato;  $\text{CO}_3^{2-}$  = karbonato;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  = oksalato itd.

Nekoliko primjera naziva kompleksnih kationa i aniona:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	= heksaminkobalt(III)-ion
$[\text{UO}_2]^{2+}$	= dioksouran(VI)-ion
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	= tetraakovadiklorokrom(III)-ion
$[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$	= tetraaminkarbonatokobalt(III)-ion
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	= pentaaminnitritokobalt(III)-ion
$[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]^+$	= dietilendiaminkloronitrokobalt(III)-ion ili bis(etilendiamin)kloronitrokobalt(III)-ion
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$	= dekaamin- $\mu$ -peroksodikobalt(III)-ion
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	= heksacijanoferat(II)-ion
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	= heksacijanoferat(III)-ion
$[\text{PtBr}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	= dibromotetraekloroplatinat(IV)-ion
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	= heksafluoroaluminat(III)-ion

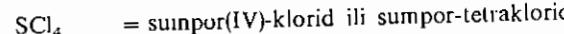
#### 6.16. Nazivi anorganskih kemijskih spojeva

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	= trioksalatokromat(III)-ion ili <i>tris(oksalato)kromat(III)</i> -ion
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	= ditiosulfatoargentat(I)-ion
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	= dicijanoaurat(I)-ion
$[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$	= tetratiocijanatomerkurat(II)-ion
$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$	= heksahidroksoantimonat(V)-ion
$[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$	= tetrahidroksoantimonat(III)-ion
$[\text{SnS}_3]^{2-}$	= tritiostanat(IV)-ion
$[\text{AsOS}_3]^{3-}$	= oksotritioarsenat(V)-ion
$[\text{HSO}_4]^-$	= hidrogentetraoksosulfat(VI)-ion ili hidrogensulfat- -ion
$[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$	= heksaokso- $\mu$ -oksodikromat(VI)-ion ili heptaokso- dikromat(VI)-ion ili dikromat-ion

(d) Ime ionskog spoja je, prema tome, na primjer:

$\text{NaCl}$	= natrij-klorid
$\text{FeO}$	= željezo(II)-oksid ili fero-oksid
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	= željezo(III)-oksid ili feri-oksid
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	= krom(III)-oksid
$\text{CrO}_3$	= krom(VI)-oksid ili krom-trioksid
$\text{Mg}_3\text{N}_2$	= magnezij-nitrid
$\text{Al}_4\text{C}_3$	= aluminij-karbid
$\text{KOH}$	= kalij-hidroksid
$\text{NaHS}$	= natrij-hidrogensulfid
$\text{CaSO}_4$	= kalcij-sulfat
$\text{NaOCl}$	= natrij-hipoklorit
$\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$	= kalij-oktacijanovolframat(IV)
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	= natrij-pentacijanonitrozilferat(III)
$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$	= pentaaminsulfatokobalt(III)-nitrat
$[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$	= akvatetraaminhidroksokobalt(III)-sulfat
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	= heksaminkobalt(III)-trioksalatokromat(III)
$\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$	= diamintetraekloroplatinina (neutralna molekula!) ili diamintetraekloroplatinina(IV)
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	= kalij-trikloro( $\eta^2$ -cten)platin(II)

**6.16.2. Nazivi kovalentnih spojeva.** U nazivu kovalentnih spojeva također dolazi najprije ime atoma manje elektronegativnosti, a zatim njegova stehiometrijska valencija, odnosno oksidacijski broj, ili se uz ime atoma stavi broj atoma na grčkom jeziku. Na primjer:



$\text{SO}_2$	= sumpor(IV)-oksid ili sumpor-dioksid
$\text{SO}_3$	= sumpor(VI)-oksid ili sumpor-trioksid
$\text{CO}$	= ugljik(II)-oksid ili ugljik-monoksid
$\text{CO}_2$	= ugljik(IV)-oksid ili ugljik-dioksid
$\text{N}_2\text{O}_5$	= dušik(V)-oksid ili didušik-pentoksid
$\text{HCl}$	= vodik-klorid ili klorovodik
$\text{H}_2\text{S}$	= vodik-sulfid ili sumporovodik
$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	= heksakloroplatinatna(IV) kiselina ili vodik-heksakloroplatinat(IV)
$\text{H}_2\text{PtCl}_4$	= tetrakloroplatinatna(II) kiselina ili vodik-tetrakloroplatinat(II)
$\text{HAuCl}_4$	= tetrakloroauratna(III) kiselina ili vodik-tetrakloroaurat(III)
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	= tetrakarbonilnikal(0) ili nikal(0)-tetrakarbonil.

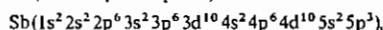
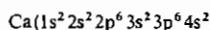
## 6.17. PRIMJERI I ZADACI

### Primjer 1.

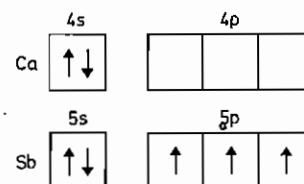
Napišite elektronske konfiguracije izoliranih atoma kalcija i antimona, te konfiguracije njima odgovarajućih iona  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Sb}^{3+}$ . Te konfiguracije upotpunite shematskim prikazom elektrona u posljednjem energijskom nivou zadanih atoma i iona.

### Rješenje:

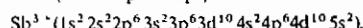
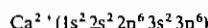
Zadani atomi pripadaju s-elementima i p-elementima. Ti elementi grade ione odbacujući one elektrone iz vanjske elektronske ljske koji su najslabije vezani s jezgrom (v. str. 188). U zadanom slučaju to su dva 4s odnosno tri 5p-elektrona. Prema tome, elektronske konfiguracije izoliranih atoma zadanih elemenata izgledaju ovako:



odnosno shematski:

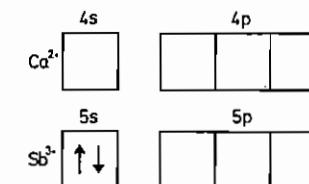


Konfiguracije traženih iona jesu:



### 6.17. Primjeri i zadaci

odnosno shematski prikaz:

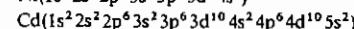
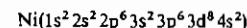


### Primjer 2.

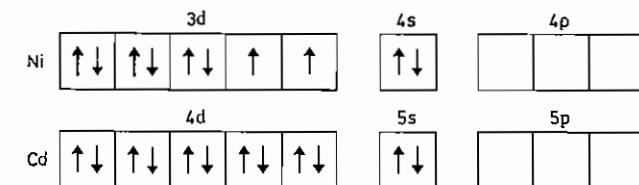
Napišite elektronske konfiguracije izoliranih atoma nikla i kadmija, te konfiguracije njima odgovarajućih iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ . Te konfiguracije upotpunite shematskim prikazom rasporeda elektrona u dva posljednja energijska nivoa zadanih atoma i iona.

### Rješenje:

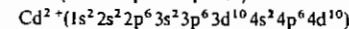
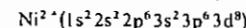
Oba zadana atoma pripadaju d-elementima. Ti elementi grade ione odbacujući s-elektrone višeg energijskog nivoa (vidi str. 168). Međutim, takve ione grade isključivo atomi 3d-elementa (osim  $\text{Sc}^{3+}$ ). Od 4d-elementa stabilne monoatomne ione u vodenim otopinama grade samo  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ , a od 5d-elementa samo  $\text{Au}^{+}$  (u stanovitima uvjetima, vidi str. 1069) i  $\text{Ag}^{2+}$ . Prema tome, elektronske konfiguracije izoliranih atoma zadanih elemenata jesu:



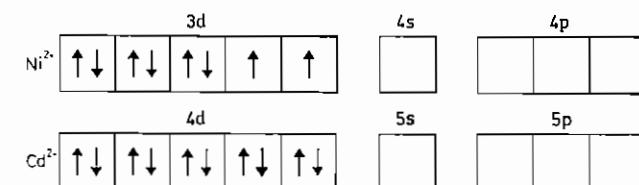
odnosno shematski:



Elektronske konfiguracije traženih iona jesu:



odnosno shematski:

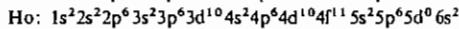
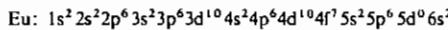


**Primjer 3.**

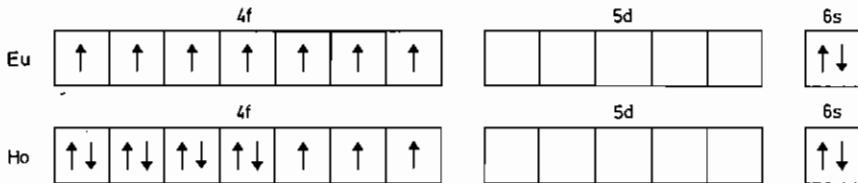
Napišite vjerojatne elektronske konfiguracije (v. tablicu 5-I) izoliranih atoma elemenata europija i holmija, te konfiguracije njima odgovarajućih iona  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$ . Te konfiguracije upotpupite shematskim prikazom rasporeda elektrona u tri posljednja energijska nivoa zadanih atoma i iona.

**Rješenje:**

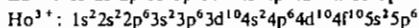
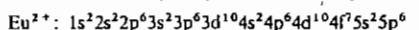
Oba zadana atoma pripadaju 4f-elementima. Atomi tih elemenata grade ione s tri pozitivna naboja (osim  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Yb}^{2+}$ ) odbacujući jedan elektron iz 5d ili 4f i dva elektrona iz 6s orbitala ( $\text{Eu}$  i  $\text{Yb}$  imaju konfiguracije  $4f^7 6s^2$  i  $4f^{14} 6s^2$  zbog njihove težnje da se 4f-orbitale popune do pola, odnosno do kraja). Izolirani atomi elemenata čiji elektroni popunjavaju 5f-orbitale imaju različite i neizvjesne elektronske konfiguracije (v. tablicu 5-I), pa se elektronske konfiguracije njihovih iona teško mogu prikazati s dovoljno sigurnostu. U svakom slučaju za takvo pisanje ne postoji odgovarajuće pravilo. Moguće elektronske konfiguracije zadanih elemenata jesu (v. tablicu 5-I):



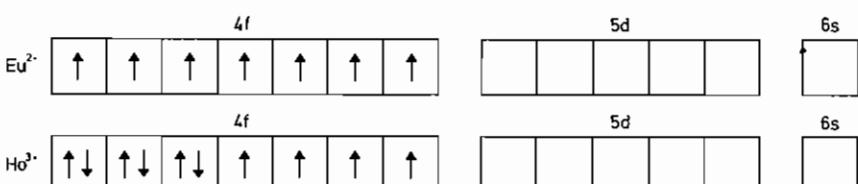
odnosno shematski:



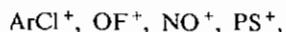
Elektronske konfiguracije traženih iona jesu:



odnosno shematski:

**Primjer 4.**

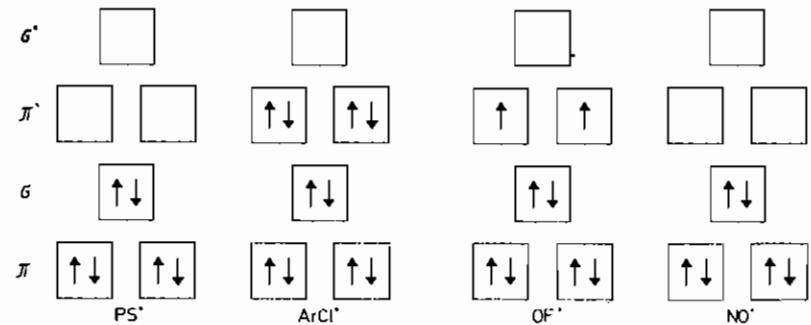
Kod koje od ovih čestica:



koje se mogu pronaći u Zemljinoj ionosferi, možemo očekivati najveću stabilnost (najjaču vezu), a kod koje najmanju stabilnost (najslabiju vezu)? Stabilnost čestica odredite prema vrijednosti reda veze iz dijagrama energijskih nivoa molekulskih orbitala.

**6.17. Primjeri i zadaci****Rješenje:**

Potrebno je nacrtati dijagrame energijskih nivoa molekulskih orbitala za sve navedene čestice (samo vezne i protuvezne M.O. koje nastaju kombinacijom p-atomskih orbitala najvišeg energijskog nivoa).



Vidimo da čestice  $\text{PS}^+$  i  $\text{NO}^+$  imaju isti red veze (3). Pa ipak,  $\text{NO}^+$  je stabilniji jer molekulski orbitale tog iona imaju nižu energiju ( $\sigma 2p$  i  $\pi 2p$ ) nego molekulске orbitale iona  $\text{PS}^+$  ( $\sigma 3p$  i  $\pi 3p$ ). Za ion  $\text{ArCl}^+$ , koji ima red veze jedan, možemo očekivati najmanju stabilnost.

**Primjer 5.**

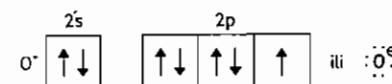
Na temelju formalnog nabojnog broja, elektronske konfiguracije i hibridizacije centralnog atoma predskožite prostornu strukturu sljedećih molekulskih iona: a)  $\text{ClO}_4^-$ , b)  $\text{SO}_4^{2-}$ , c)  $\text{PO}_4^{3-}$ , d)  $\text{SiO}_4^{4-}$  i e)  $\text{PHO}_3^-$ .

**Rješenje:**

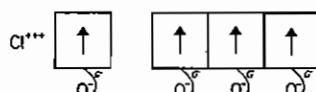
a) Perklorat ion,  $\text{ClO}_4^-$  ima jedan efektivni naboj, a atom klorova povezan je s četiri atoma kisika od kojih svaki ima po dva nesparena elektrona (u nevezanom stanju). Da bi se atom klorova mogao povezati s četiri atoma kisika, formalno mora imati barem četiri nesparena elektrona, odnosno trebalo bi se odvoditi od sljedeće konfiguracije:



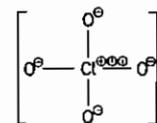
Prilikom nastajanja molkulskog iona možemo pretpostaviti da tri elektrona klorova atoma primaju tri atoma kisika, svaki po jednog. Na taj način svaki od tih tri kisikova atoma ima formalni nabojni broj  $-1$  i konfiguraciju



s jednim nesparenim elektronom. Četvrti atom kisika takođe ima nabojni broj  $-1$  jer prima elektron od metalnog atoma. Imamo, dakle, ovu situaciju povezivanja atoma:



To jest četiri nesparena elektrona klora i četiri nesparena elektrona od četiri atoma kisika mogu dati četiri  $\sigma$ -veze. Možemo pretpostaviti da su sve četiri veze jednake (struktura  $\text{Cl}^{3+}$  je izoelektronska s  $\text{C}^4+$ , v. str. 272), što znači da je došlo do  $\text{sp}^3$ -hibridizacije i tetraedarske prostorne strukture  $\text{ClO}_4^-$ -iona. Tu strukturu, u ravni, prikazujemo na ovaj način:



Potrebito je još jednom naglasiti da opisani način nastajanja perklorat-iona ima samo formalni karakter, a nikako ne može predstavljati realnu sliku nastajanja tog iona. U stvari, mi i ne znamo kako taj ion nastaje. Najviše sto možemo reći jest, da je to mogući način nastajanja tog iona. Ipak prikazani način ima dvije prednosti:

1) objašnjava porijeklo formalnih naboja i

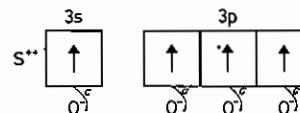
2) na temelju hibridizacije centralnog atoma možemo pretkazati prostornu strukturu iona.

Navedena primjedba vrijedi i za sve ostale primjere i zadatke.

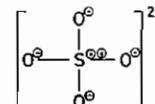
b) Analogna je situacija i sa sulfat-ionom,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Taj ion ima dva negativna naboja, što znači da dva atoma kisika imaju nabojni broj  $-1$  (primanjem elektrona s metalnog atoma). Budući da se centralni atom sumpora treba vezati s četiri atoma kisika, to formalno treba imati četiri nesparena elektrona, odnosno elektronsku konfiguraciju



ion s formalnim naboјnim broјem +2. Ta dva elektrona prilikom nastajanja molekulskog iona  $\text{SO}_4^{2-}$ , primaju dva atoma kisika. Na taj način sva četiri atoma kisika imaju formalni nabojni broj  $-1$  i sa četiri atoma sumpora mogu raditi četiri  $\sigma$ -veze:

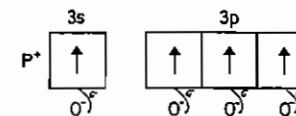


Opet možemo pretpostaviti da su sve četiri veze ekvivalentne ( $\text{S}^{2-}$  je izoelektronski s  $\text{C}^4+$ ), što znači da je došlo do  $\text{sp}^3$ -hibridizacije centralnog atoma i do tetraedarske prostorne strukture koju u ravni prikazujemo ovako:

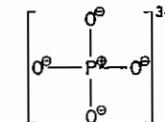


c) Fosfat-ion,  $\text{PO}_4^{3-}$ , ima tri negativna naboja koja zapravo formalno nose tri atoma kisika (primivši elektron s atoma metala). Četvrti atom kisika prima u procesu nastajanja iona jedan elektron od atoma fosfora. Prema tome, imamo sljedeću sliku nastajanja fosfat-iona:

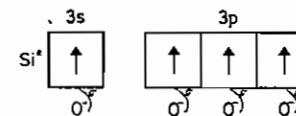
### 6.17. Primjeri i zadaci



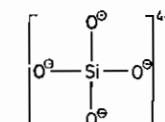
Ako pretpostavimo da su četiri nastale  $\sigma$ -veze jednake ( $\text{P}^+$  je izoelektronski s  $\text{C}^4+$ ), onda je trebalo doći do  $\text{sp}^3$ -hibridizacije centralnog atoma i tetraedarske prostorne strukture  $\text{PO}_4^{3-}$ -iona:



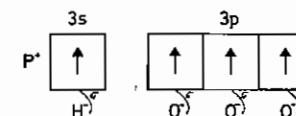
d) Silikat-ion ima četiri negativna naboja, što znači da sva četiri atoma kisika (primivši elektron s metalnog atoma) imaju formalni nabojni broj  $-1$ . Na četiri nesparena elektrona pobudjenog atoma silicija mogu se  $\sigma$ -vezama spojiti četiri atoma kisika s formalnim naboјnim broјem  $-1$ :



Uz pretpostavku da su sve četiri veze ekvivalentne (jer je  $\text{Si}^+$  izoelektronski s  $\text{C}^4+$ ), pa prema tome, dolazi do  $\text{sp}^3$ -hibridizacije centralnog atoma, opet dolazimo do tetraedarske prostorne strukture:



e) U ionu  $\text{PHO}_4^{3-}$  imamo atom fosfora povezan s atomom vodika i s tri atoma kisika. Dva negativna naboja koje nosi ion  $\text{PHO}_4^{3-}$  pripisujuemo atomu kisika kao najelektronegativnijem atomu iona (koji je primio elektron s atoma metala). Treći atom kisika prima elektron od atoma fosfora. Imamo sljedeću shemu spajanja atoma:



Cetiri veze, posljedica  $\text{sp}^3$ -hibridizacije  $\text{P}^+$ -iona (koji je izoelektronski s  $\text{C}^4+$ ), ne mogu biti potpuno jednake zbog razlike u veličini atoma vodika i kisika. Nastali tetraedar neće biti potpuno pravilan.

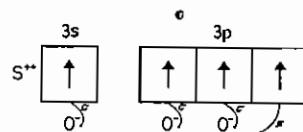
**Primjer 6.**

Na temelju formalnog nabojnog broja, elektronske konfiguracije i hibridizacije centralnog atoma pretkožite prostornu strukturu sljedećih molekula i molekulskih iona:

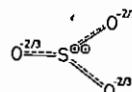
- a)  $\text{SO}_3$ ; b)  $\text{NH}_3$ , c)  $\text{NO}_3^-$ , d)  $\text{SO}_3^{2-}$ , e)  $\text{CO}_3^{2-}$ , f)  $\text{ClO}_3^-$ , g)  $\text{BCl}_3$

**Rješenje:**

a) Molekula  $\text{SO}_3$  je neutralna, a atom sumpora spaja se s tri atoma kisika, od kojih svaki (nespojen) ima po dva nesparena elektrona. Molekula  $\text{SO}_3$  je dijamagnetična, što znači da su u toj molekuli svi elektroni spareni. U toj molekuli atom sumpora ima isti stupanj oksidacije koji atom sumpora ima u sulfat-ione, pa možemo pretpostaviti da će im i formalni nabojni brojevi biti jednaki. Polazimo, dakle, od atoma sumpora s formalnim nabojnim brojem +2 (v. primjer 5b)). Dva elektrona, koja atom sumpora formalno gubi, primaju dva atoma kisika, svaki po jedan. Treći atom kisika ostaje s dva nesparena elektrona. Prema tome imamo sljedeću shemu spajanja atoma:

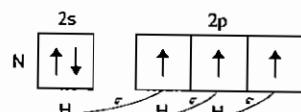


Podrazumijevajući ekvivalentnost triju  $\sigma$ -veza (uz jednu  $\pi$ -vezu) pretpostavljamo  $\text{sp}^2$ -hibridizaciju centralnog atoma te usmjerenost  $\sigma$ -veze u ravnini pod kutom od  $120^\circ$ .  $\pi$ -veza predstavlja delokaliziranu molekulsku orbitalu, pa je svaka veza  $\text{S}-\text{O}$   $\sigma$ -veza plus jedna trećina  $\pi$ -karaktera veze. Dakle:



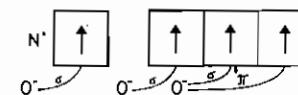
Formalni nabojni broj svakog atoma kisika iznosi  $-2/3$  (tj.  $(-3/3) - (-1/3) = -2/3$ ).

- b) U molekulama amonijaka dušik ima tri nesparena elektrona na koje se mogu vezati tri atoma vodika:

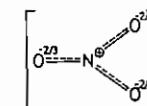


Zbog međusobno okomitog položaja p-orbitala molekula amonijaka je piramidalna, tj. atom N i 3 atoma H čine četiri vrha piramide (v. sl. 6.20). Kut između N-H veza nije  $90^\circ$ , nego  $107^\circ$ . To se može objasniti odbojnim djelovanjem djelomično pozitivnih H-atoma jer je svaka veza N-H parcijalnog ionskog karaktera. Za alternativno objašnjenje usmjerenosti veze i veličine kuta između veza N-H vidi str. 226.

- c) Nitrat-ion posjeduje jedan efektivni naboj. Taj naboj formalno ima jedan od atoma kisika (koji je primio elektron od metalnog atoma) i može se vezati na jedan od nesparenih atoma dušika. Preostaju još dva atoma kisika, svaki sa po dva elektrona. Pretpostavljano da prilikom nastajanja  $\text{NO}_3^-$ -iona atom dušika predaje elektron jednom atomu kisika. Treći atom kisika ima dva nesparena elektrona. Imamo sljedeću shemu spajanja atoma:

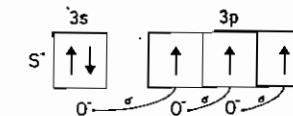
**6.17. Primjeri i zadaci**

Nastaju tri  $\sigma$  i jedna  $\pi$ -veza. Ako pretpostavimo ekvivalentnost  $\sigma$ -veza, moralo je doći do  $\text{sp}^2$ -hibridizacije čime je određena i prostorna struktura iona:  $\sigma$ -veze su u ravnini pod kutom od  $120^\circ$ .



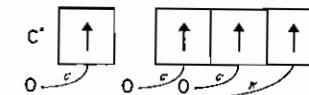
$\pi$ -veza je delokalizirana (v. sl. 6.58.c), pa se svaka veza N-O sastoji od  $\sigma$ -veze i  $1/3 \pi$ -veze. Formalni nabojni broj svakog atoma kisika jest  $-2/3$  (v. pod a)). Alternativno, strukturu nitrat-iona možemo prikazati rezonantnim strukturnim formulama (v. str. 269).

- d) Sulfit-ion ima dva negativna naboja za koje formalno smatramo da se nalaze kod dva atoma kisika (koji ih je primio od metalnog atoma). Tako se ta dva atoma kisika s formalnim nabojnim brojem  $-1$  mogu spojiti s dva nesprena atoma sumpora. Da bi se s sumporom mogao spojiti i treći atom kisika, formalno sumpor mora izgubiti jedan elektron. Taj elektron prima formalno treći atom kisika. Imamo sljedeću shemu spajanja:

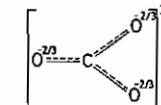


Kako je ion  $\text{S}^+$  izoelektronski s atomom N, to i sulfit-ion treba imati piramidalnu prostornu strukturu (kao i  $\text{NH}_3$ ), premda možemo očekivati da će kut između S-O veza biti veći od  $90^\circ$  zbog odbijanja elektronskih oblaka atoma kisika, odnosno formalnih negativnih naboja kod atoma kisika.

- e) Karbonat-ion,  $\text{CO}_3^{2-}$ , ima dva negativna naboja za koje pretpostavljamo da formalno pripadaju dvama atomima kisika (koji su primili od metalnih atoma). Treći atom kisika ima dva nesprena elektrona. Sva tri atoma kisika mogu se spojiti s četiri nesprena elektrona pobudenog atoma ugljika:

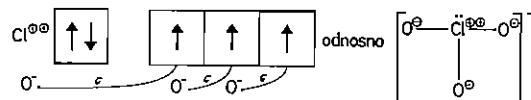


Tri ekvivalentne  $\sigma$ -veze (uz jednu  $\pi$ -vezu) posljedica su  $\text{sp}^2$ -hibridizacije ugljika. Prema tome, struktura iona je planarna i  $\sigma$ -veze su pod kutom od  $120^\circ$ ,  $\pi$ -veza je delokalizirana i ravnomjerno je raspoređena između sve tri veze C-O. Formalni nabojni broj svakog atoma kisika iznosi  $-2/3$  (v. pod (a)). Dakle:



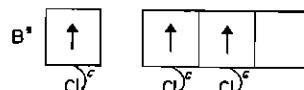
Alternativno, strukturu  $\text{CO}_3^{2-}$ -iona možemo prikazati pomoću tri rezonantne hibridne strukture (slično kao i  $\text{NO}_3^-$ -ion).

- f) Klorat-ion,  $\text{ClO}_3^-$ , ima jedan negativni naboj za koji prepostavljamo da formalno pripada jednom atomu kisika (koji je primio elektron od atoma metala). Ali da bi se s atomom kloru mogla povezati i preostala dva atoma kisika, atom kloru treba formalno otpustiti dva elektrona i izoelektronski je s N-atomom. S tada dva elektrona sva tri atoma kisika imaju formalni naboj  $-1$ , pa imamo sljedeću shemu spajanja:

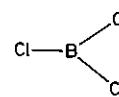


Tri  $\sigma$ -veze s p-elektronima daju piramidalnu strukturu (analogno  $\text{NH}_3$ ) klorat-ioni.

- g)  $\text{BCl}_3$  predstavlja neutralnu molekulu u kojoj je pobudeni atom bora spojen s tri atoma kloru. Shema spajanja izgleda ovako:



Prepostavljajući ekvivalentnost triju  $\sigma$ -veza, moralo je doći do  $\text{sp}^2$ -hibridizacije kod atoma bora i planarne strukture molekule s kutom između veza od  $120^\circ$ :

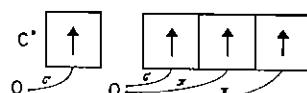


### Primjer 7.

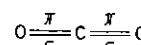
Na temelju formalnog nabojnog broja, elektronske konfiguracije i hibridizacije centralnog atoma pretskažite prostorno strukturu sljedećih molekula i molekulskih iona: a)  $\text{CO}_2$ , b)  $\text{NO}_2$ , c)  $\text{ClO}_2^-$ , d)  $\text{SO}_2$ .

Rješenje:

- a) U molekulji  $\text{CO}_2$  atom ugljika povezan je s dva atoma kisika. Kako pobudeni atom ugljika ima četiri, a svaki atom kisika po dva nesparena elektrona, njihovo spajanje može se obaviti na način da nastaju dvije  $\sigma$  i dvije  $\pi$ -veze:

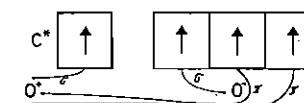


Ako prepostavimo da su obje  $\sigma$ -veze ekvivalentne, onda mora doći kod atoma ugljika do  $\text{sp}$ -hibridizacije koja prostorno predstavlja linearno usmjereno  $\sigma$ -vezu, tj. pravac:



### 6.17. Primjeri i zadaci

Međutim, možemo pretpostaviti da pri nastajanju molekula jedan atom kisika preda elektron drugom atomu kisika. Shema spajanja u tom slučaju izgleda ovako:

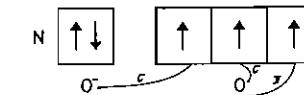


Opet imamo sp-hibridizaciju atoma ugljika, odnosno molekula je linearna, ali s drugakoj strukturu:

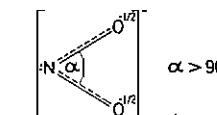


Dakako, situacija može biti i obrnuta; lijevi atom kisika može biti povezan jednostrukom, a desni trostrukom vezom. Prema tome, veza  $\text{C}-\text{O}$  nije ni  $=\text{C}=$ , niti  $-\text{C}\equiv$ , niti  $\equiv\text{C}-$ , već rezonantni hibrid tih struktura. Međutim, u bilo kojem slučaju molekula je linearna.

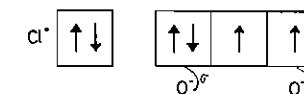
- b) Ion  $\text{NO}_2^-$  ima jedan negativni naboj za koji prepostavljamo da formalno pripada jednom atomu kisika (koji je primio elektron od atoma metala). Drugi atom kisika ima dva nesparena elektrona. Kako atom dušika ima tri nesparena elektrona, shemu spajanja možemo zamisliti na sljedeći način:



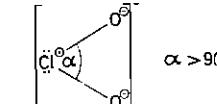
Pošto dvije  $\sigma$ -veze grade p-elektroni, raspored atoma u molekulskom ionu mora činiti trokut u ravni.  $\pi$ -veza je delokalizirana, a svaki atom kisika ima formalni naboj  $-1/2$  (tj.  $(-2/2) - (-1/2) = -1/2$ ). Kut između veza  $\text{N}-\text{O}$  mora biti veći od  $90^\circ$  zbog odbijanja elektronskog oblaka atoma kisika. Dakle:



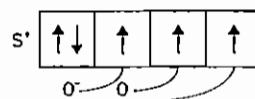
- c) Klorit-ion,  $\text{ClO}_2^-$ , ima jedan negativni naboj za koji prepostavljamo da formalno pripada jednom atomu kisika (koji je primio elektron od atoma metala). Da bi se atom kloru, koji ima nesparesni elektron, mogao spojiti s dva atoma kisika, mora izgubiti jedan elektron za koji prepostavljamo da formalno pripada drugom atomu kisika. Imamo, dakle, sljedeću shemu spajanja:



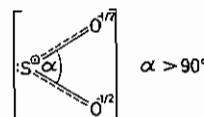
Molekulski ion ima raspored atoma u ravni u obliku trokuta u kojem svaki atom kisika ima formalni nabojni broj  $-1$ . Kut između veza  $\text{C}-\text{O}$  trebalo bi biti veći od  $90^\circ$  zbog odbijanja elektronskih oblaka atoma kisika. Dakle:



- d) Molekula  $\text{SO}_2$  nema nikakva naboja, a atom sumpora, s dva nesparena elektrona trebalo bi se spojiti s dva atoma kisika, od kojih svaki ima po dva nesparena elektrona. To očito nije moguće, pa atom sumpora gubitkom jednog elektrona dobiva formalni nabojni broj +1. Taj elektron formalno prima jedan atom kisika, pa shema spajanja u molekulu izgleda ovako:



Dvije  $\sigma$ -veze ostvarene preko p-elektrona daju trokutasti raspored u ravnini.  $\pi$ -veza je delokalizirana, a svaki atom kisika ima formalni nabojni broj  $-1/2$  (v. pod (b)). Kut između veza S—O veći je od  $90^\circ$  zbog odbojnog djelovanja elektronskih oblaka, odnosno dvaju djelomično nabijenih atoma kisika. Dakle:



### Primjer 8.

Molarna energija fotona određena je Einsteinovom jednadžbom (6-32):

$$E_m = h\nu L$$

$$E_m = v \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Izračunajte valnu duljinu apsorbiranog svjetla, koje apsorbira kompleksni ion  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ako je njegova molarna energija cijepanja orbitala jednaka:

$$\Delta_m = 156 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Iz koje u koju orbitalu skače elektron apsorpcijom energije  $\Delta_m$  ako znamo da kod iona  $\text{Cu}^{2+}$  postoji Jahn-Tellerov efekt. Prikažite to dijagramom energetskih nivoa d-orbitala.

### Rješenje:

Prema jednadžbama 6.32, 6.35 i 6.36, vrijedi

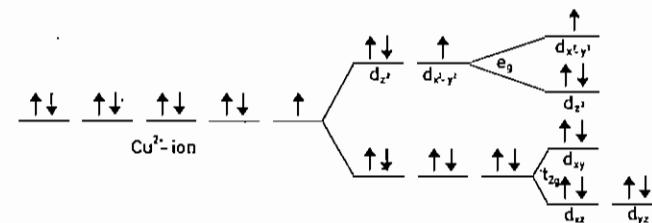
$$\lambda = \frac{119,7 \cdot 10^3 \text{ kJ nm mol}^{-1}}{\Delta_m},$$

odnosno valna duljina apsorbiranog svjetla je:

$$\lambda = \frac{119,7 \cdot 10^3 \text{ kJ nm mol}^{-1}}{156 \text{ kJ mol}^{-1}} = 767 \text{ nm.}$$

Elektronska konfiguracija d-orbitala  $\text{Cu}^{2+}$ -iona jest  $3d^9$ . U oktaedarskom ligandnom polju  $t_{2g}$  nivoi popunjeni su sa šest elektrona ( $t_{2g}^6$ ), a u  $e_g$  nivoima imamo tri elektrona ( $e_g^3$ ). Ta tri elektrona nalaze se u dvije  $e_g$ -orbitalne, pa postoje dvije mogućnosti smještaja tih triju elektrona (v. sl. 6.96), od kojih je eksperimentalno utvrđena ova. Dva elektrona u orbitalu  $d_{z^2}$  više zaštituju ligande uzduž osi  $z$  od nabroja  $\text{Cu}^{2+}$ , a istodobno ta dva elektrona jače odbijaju ligande na osi  $z$ . Posljedica toga je zaštita i odbijanje liganada na osi  $z$  jest njihova slabija, pa prema tome i dulja veza sa  $\text{Cu}^{2+}$ -ionom. Teseračna, oktaedarska konfiguracija se iskrivljuje i prelazi u tetragonsku, tj. dolazi do Jahn-Tellerova efekta, odnosno do daljnog cijepanja nivoa  $t_{2g}$  i  $e_g$ .

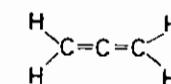
### 6.17. Primjeri i zadaci



Apsorpcijom energije  $\Delta = 156 \text{ kJ mol}^{-1}$  elektron iz orbitala  $d_{z^2}$  skače u orbital  $d_{x^2-y^2}$  (vidi sl. 6.96, a i tekst uz tu sliku).

#### Zadaci

- 6.17.1. Izračunajte efektivni naboј jezgre,  $Z^*$ , prema Slaterovim pravilima za:  
a) s ili p-elektron silijeja, b) d-elektron mangana.
- 6.17.2. Izračunajte efektivni naboј jezgre,  $Z^*$ , prema Slaterovim pravilima za:  
a) p-elektron klora, b) d-elektron kadmija.
- 6.17.3. Napišite elektronske konfiguracije izoliranih atoma rubidija i talija, te konfiguracije njima odgovarajućih iona  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Tl}^+$ . Te konfiguracije upotpunite shematskim prikazom rasporeda elektrona u najvišem energijskom nivou zadanih atoma i iona.
- 6.17.4. Napišite elektronske konfiguracije izoliranih atoma vanadija i samarija, te konfiguracije njima odgovarajućih iona  $\text{V}^{2+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ . Te konfiguracije upotpunite shematskim prikazom rasporeda elektrona u tri najviša energijska nivoa zadanih atoma i iona.
- 6.17.5. Molekula propandiena (alena) ima sljedeću strukturu:



Kakvu hibridizaciju možete očekivati kod centralnog atoma ugljika, a kakva je hibridizacija pokrajnjih ugljikovih atoma? Da li su sva četiri atoma vodika u istoj ravnini?

- 6.17.6. Zadane su molekule  $\text{N}_2$  i  $\text{NO}$ . Kod koje od tih molekula možete očekivati veću energiju ionizacije na temelju dijagrama molekulskih orbitala? Zašto?
- 6.17.7. Nacrtajte dijagrame molekulskih orbitala za sljedeće čestice: a)  $\text{NO}^{2+}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^-$ , b)  $\text{O}_2^{2+}$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$  i  $\text{O}_2^-$ . Kod koje čestice od svake serije očekujete najjaču vezu?
- 6.17.8. Nacrtajte dijagrame molekulskih orbitala za sljedeće čestice: a)  $\text{N}_2^{2+}$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2^-$  i  $\text{N}_2^-$ , b)  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}^-$  i  $\text{CO}^-$ . Kod koje čestice od svake serije očekujete najjaču vezu?

- 6.17.9. Na temelju formalnog nabojnog broja, elektronske konfiguracije i hibridizacije centralnog atoma pretkažite prostornu strukturu sljedećih molekula i molekulskih iona: a)  $\text{BF}_4^-$ , b)  $\text{SeO}_4^{2-}$ , c)  $\text{BO}_3^{3-}$ , d)  $\text{PCl}_3$  i e)  $\text{BrO}_3^-$ .
- 6.17.10. Na temelju formalnog nabojnog broja, elektronske konfiguracije i hibridizacije centralnog atoma pretkažite prostornu strukturu sljedećih molekula i molekulskih iona: a)  $\text{CCl}_4$ , b)  $\text{AsO}_4^{3-}$ , c)  $\text{H}_2\text{O}$ , d)  $\text{AsH}_3$  i e)  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- 6.17.11. Na temelju formalnog nabojnog broja, elektronske konfiguracije i hibridizacije centralnog atoma pretkažite prostornu strukturu sljedećih molekula i molekulskih iona: a)  $\text{SF}_6$ , b)  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , c)  $\text{SeO}_3^{2-}$ , d)  $\text{SbF}_3$  i e)  $\text{AsO}_3^{3-}$ .
- 6.17.12. Na temelju formalnog nabojnog broja, elektronske konfiguracije i hibridizacije centralnog atoma pretkažite prostornu strukturu sljedećih molekula i molekulskih iona: a)  $\text{BrO}_2^-$ , b)  $\text{NH}_4^+$ , c)  $\text{N}_3^-$ , d)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  i e)  $\text{PH}_3$ .
- 6.17.13. Izračunajte koeficijent elektronegativnosti broma na temelju sljedećih podataka:

$$\begin{aligned}E_{\text{H}-\text{H}} &= 436,0 \text{ kJ mol}^{-1} \\E_{\text{Br}-\text{Br}} &= 193,9 \text{ kJ mol}^{-1} \\E_{\text{H}-\text{Br}} &= 365,7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Koeficijent elektronegativnosti vodika je  $\chi_{\text{H}} = 2,1$ .

- 6.17.14. Izračunajte koeficijent elektronegativnosti joda na temelju sljedećih podataka:

$$\begin{aligned}E_{\text{Cl}-\text{Cl}} &= 242,6 \text{ kJ mol}^{-1} \\E_{\text{I}-\text{I}} &= 152,6 \text{ kJ mol}^{-1} \\E_{\text{I}-\text{Cl}} &= 211,3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Koeficijent elektronegativnosti klora je  $\chi_{\text{Cl}} = 3,0$ .

- 6.17.15. Odredite stupanj oksidacije molibdena u sljedećim spojevima i ionima: a)  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ , b)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , c)  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , d)  $\text{MoO}_4^{2-}$  i e)  $\text{MoO}_3^+$ .
- 6.17.16. Koliki je stupanj oksidacije sumpora u sljedećim spojevima i ionima: a)  $\text{H}_2\text{S}_2$ , b)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , c)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , d)  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  e)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  i f)  $\text{SO}_5^{2-}$ .
- 6.17.17. Napišite stupnjeve oksidacije svih atoma u sljedećim spojevima ili ionima: a)  $\text{K}_6\text{Cr}(\text{CN})_6$ , b)  $\text{NaN}_3$ , c)  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , d)  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ , e)  $\text{KO}_2$  i f)  $\text{W}(\text{CO})_6$ .
- 6.17.18. Napišite stupanj oksidacije svih atoma u sljedećim molekulama i ionima: a)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , b)  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ , c)  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ , d)  $\text{N}_2\text{H}_4$ , e)  $\text{HO}_2^-$  i f)  $\text{HAuCl}_4$ .
- 6.17.19. Napišite empirijske formule kemijskih spojeva uzimajući u obzir maksimalni i minimalni stupanj oksidacije atoma prema položaju u periodnom sistemu: a) aluminij-hidrid, b) galij-klorid, c) arsenc-sulfid, d) molibden-sulfid, e) mangan-oksid.
- 6.17.20. Napišite empirijske formule kemijskih spojeva uzimajući u obzir maksimalni i minimalni stupanj oksidacije atoma prema položaju atoma u periodnom sistemu: a) krom-oksid, b) germanij-sclenid, c) barij-nitrid, d) aluminij-karbidi, e) kalcij-fosfid.

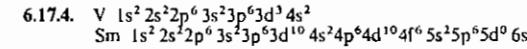
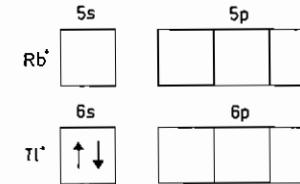
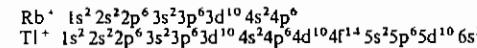
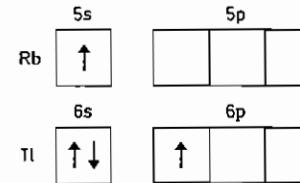
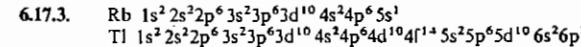
### 6.17. Primjeri i zadaci

- 6.17.21. Dajte racionalno ime sljedećim kompleksnim spojevima, odnosno ionima: a)  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ , b)  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ , c)  $[\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ , d)  $[\text{U}(\text{SO}_4)_5]^{4-}$  i e)  $[\text{CdOH}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ .
- 6.17.22. Dajte racionalno ime sljedećim kompleksnim spojevima, odnosno ionima: a)  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^+$ , b)  $[\text{CoClNO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ , c)  $[\text{Cr}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ , d)  $[\text{Co}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , e)  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ .
- 6.17.23. Napišite formule sljedećih kompleksnih spojeva, odnosno iona: a) pentaaminklororutenij(III)-ion, b) amonij-heksafluorodioksouranat(VI), c) diakvatetraaminbakar(II)-ion, d) kloropentaaminiridij(III)-ion, e) kalij-željezo(III)heksacijanoferat(II).
- 6.17.24. Napišite formule sljedećih kompleksnih spojeva, odnosno iona: a) pentacijanokloroferat(III)-ion, b) akvadiaminkloroplatica(II)-ion, c) kalij-heksakloromanganat(IV), d) akvapentaaminkrom(III)-ion, e) natrij-tetranitropaladat(II).

### Rješenja:

6.17.1. a)  $Z^* = 4,15$ , b)  $Z^* = 5,6$ .

6.17.2. a)  $Z^* = 6,1$ , b)  $Z^* = 8,85$



## OTOPINE

### 7.1. OTOPINE I NJIHOVA SVOJSTVA

**7.1.1. Kvantitativno izražavanje sastava otopina.** Kazali smo da su otopine homogene smjese čistih tvari, tj. otopine sadrže dvije ili više tvari pomiješanih u stanju molekulske disperzije. Tvari koje čine otopinu nazivaju se *komponentama*. Komponenta koja se nalazi u otopini u većoj (obično u velikoj) količini od ostalih komponenata naziva se *otapalom*, a ostale komponente nazivaju se *otopljenim tvarima*. Međutim, valja naglasiti da i samo otapalo može biti smjesa.

Kvantitativno (količinski) *sastav otopina* (smjesa) izražava se ovim veličinama:

(1) *omjerom* neke veličine (mase ( $m$ ), množine ( $n$ ), volumena ( $V$ ) za komponentu (npr. B) čiji se sadržaj izražava prema toj veličini za neku drugu komponentu (npr. otapalo A). Dakle imamo:

$$\text{maseni omjer, } \xi_{B,A} = \frac{m_B}{m_A}, \quad (7-1)$$

$$\text{množinski omjer, } r_{B,A} = \frac{n_B}{n_A}. \quad (7-2)$$

$$\text{volumni omjer, } \psi_{B,A} = \frac{V_B}{V_A}. \quad (7-3)$$

Kako je broj jedinki (brojnost) jednak  $N = L \cdot n$  (gdje je  $L$  Avogadrova konstanta), to je *omjer broja jedinki* jednak množinskom omjeru:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{N_B}{N_A}. \quad (7-4)$$

(2) *udjelom*, tj. omjerom neke veličine (mase, množine, volumena) za određenu komponentu smjese (otopine) prema toj veličini za smjesu svih komponenata. Dakle imamo:

*maseni udio* (komponente B):

$$w_B = \frac{m_B}{m} = \frac{m_B}{\sum m_i}, \quad (7-5)$$

gdje je  $m$  masa smjese a  $m_i$  masa svake određene komponente u smjesi; *množinski (količinski)* ili *molni udio* (komponente B):

$$x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{n_B}{\sum n_i}, \quad (7-6)$$

odnosno *brojevni udio* (kako je  $N = L \cdot n$ ):

$$x_B = \frac{N_B}{N} = \frac{N_B}{\sum N_i}; \quad (7-7)$$

*volumni udio* (komponente B):

$$\varphi_B = \frac{V_B}{\sum V_i}. \quad (7-8)$$

Za molni udio u plinskim smjesama upotrebljava se znak  $y$ .

Prema tome, zbroj udjela svih komponenata otopine (smjese) jednak je 1. Nadalje, udio je bezdimenzijska (brojčana) veličina, pa joj je jedinica broj 1.

Na primjer ako neka otopina sadrži 0,283 mola otopljene tvari B i 5,172 mola otapala A, onda je molni udio otopljene tvari  $x_B$  jednak:

$$x_B = \frac{0,283 \text{ mol}}{5,172 \text{ mol} + 0,283 \text{ mol}} = 0,052,$$

a molni udio otapala  $x_A$  je:

$$x_A = \frac{5,172 \text{ mol}}{5,172 \text{ mol} + 0,283 \text{ mol}} = 0,948,$$

tj. zbroj je molnih udjela:

$$x_A + x_B = 0,948 + 0,052 = 1,000.$$

Kako je udio brojčana (bezdimenzijska) veličina, to se često upotrebljavaju i brojčane jedinice, kao:

$$\begin{aligned} \text{posto, \%} &= 1/100 \\ \text{promil, } \text{‰} &= 1/1000 \\ \text{dio na milijun, ppm} &= 1/10^6 \end{aligned}$$

(oznaka ppm znači »parts per million«, tj. dijelova na milijun). Na primjer, neka je masa smjese 100 g a masa sastojka B u smjesi 20 g, onda je maseni udio sastojka B,  $w_B$  jednak:

$$w_B = 20 \text{ g}/100 \text{ g} = 0,20 = 20 \% = 200 \text{ ‰} = 200,000 \text{ ppm}.$$

Zato kažemo, da je maseni udio sastojka B u smjesi, npr. 20 %, a ne da smjesa sadrži 20 % B.

(3) *koncentracijom*, tj. omjerom neke veličine (mase, množine, broja jedinki, volumena) za sastojak (B) i volumena otopine ( $V$ ) pa imamo:

## 7.1. Otopine i njihova svojstva

*masena koncentracija*:

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V}; \quad (7-9)$$

(*množinska*) *koncentracija*:

$$c_B = \frac{n_B}{V}; \quad (7-10)$$

*brojnosna koncentracija*:

$$C_B = \frac{N_B}{V}; \quad (7-11)$$

*volumna koncentracija*:

$$\sigma_B = \frac{V_B}{V}, \quad (7-12)$$

tj. volumna je koncentracija slična volumnom udjelu. Razlikuju se zbog toga što je zbroj volumena sastojaka gotovo uvijek različit od volumena otopine (smjese).

Jedinice koncentracije proizlaze iz navedenih definicija. Tako je za množinsku koncentraciju, tj. koncentraciju u užem smislu SI-jedinica:

$$[c] = \frac{[n]}{[V]} = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}. \quad (7-13)$$

Više se upotrebljava decimalna SI-jedinica mol dm<sup>-3</sup>. Često korištena jedinica mmol/l odnosno mmol dm<sup>-3</sup> jednak je zapravo SI-jedinici mol m<sup>-3</sup> (jer je 1 mol = 1 000 mmol i 1 m<sup>3</sup> = 1 000 dm<sup>3</sup>). Za (množinsku) koncentraciju često se rabi i način označavanja da se kemijska formula sastojka otopine stavi u uglatu zagradu, npr.:

$$c_{\text{HNO}_3} \text{ ili } c(\text{HNO}_3) \text{ ili } [\text{HNO}_3].$$

(4) *molalitetom*, tj. omjerom množine sastojka i mase otapala:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}, \quad (7-14)$$

gdje je  $n_B$  množina sastojka B i  $m_A$  je masa otapala A. Umjesto novog znaka  $b$  za molalitet ili *molalnost* upotrebljava se i stari znak  $m$ , koji je, međutim, manje pogodan jer je jednak znaku za masu.

Od navedenih se veličina za kvantitativno izražavanje sastava otopina najviše upotrebljava molalitet, a zatim (množinska) koncentracija i masena koncentracija.

Već prema tome u kakvom se agregatnom stanju nalazi tvar koja se otapa i samo otapalo razlikujemo uglavnom ova tri slučaja: otopine čvrstih tvari u tekućinama, otopine tekućina u tekućinama i otopine plinova u tekućinama.

**7.1.2. Otopine čvrstih tvari u tekućinama.** Takve otopine nastaju miješanjem čvrste tvari s tekućinom. Koliko će se neke čvrste tvari otopiti u određenom otapalu ovisi o prirodi tvari i otapala, kao i o temperaturi otopine. Ne može se unaprijed kazati koliko će se neke čvrste tvari otopiti u nekoj tekućini. Međutim, ipak približno vrijedi ovo pravilo: neka tvar otapa se u otapalu koje je kemijski slično toj tvari, tj. nepolarni (kovalentni) spojevi otapaju se u neasociiranim tekućinama (ugljik-tetrakloridu, benzenu, benzinu itd.) a polarni i ionski spojevi otapaju se u asociranim (polarnim) tekućinama (vodi, tekućem amonijaku itd.). Tako se črsti ugljikovodici i općenito mnoge organske tvari otapaju u benzenu i benzinu, koji su i sami ugljikovodici. Međutim, soli kao ionski spojevi ne otapaju se u nepolarnom benzenu, benzinu i ugljik-tetrakloridu, ali se otapaju u polarnoj tekućini, koja opet ne otapa nepolarne ugljikovodike. No, kako smo naglasili, to jednostavno pravilo otopljivosti ne vrijedi uvijek. Tako je sol  $\text{AgClO}_4$  topljiva u benzenu, a sol  $\text{BaSO}_4$ , npr., (kao i mnoge druge soli) vrlo slabo topljiva u vodi.

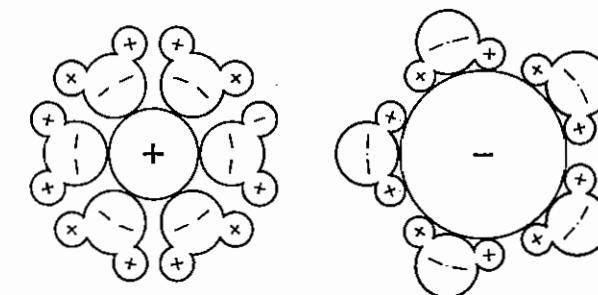
Jedno od najčešćih otapala jest *voda*, pa ćemo sada promotriti proces *otapanja* čvrstih tvari u vodi. Razlog zbog kojeg voda otapa polarne i ionske spojeve jest taj što molekula vode ima velik električni dipolni moment ( $\mu = 6,14 \cdot 10^{-36} \text{ C m}$ ). Naime, stavimo li u vodu kristal neke soli, tj. ionski kristal, njegovi ioni na površini dolaze u dodir s dipolnim molekulama vode. Zbog električnog polja oko iona orijentiraju se dipolne molekule vode u blizini iona tako da je prema pozitivnom ionu okrenut negativni dio dipola, a prema negativnom ionu pozitivni dio dipola. Zbog unutarnje energije ioni osciliraju u kristalnoj rešetki oko svog ravnotežnog položaja držani zajedno električnim silama. No sada na površinske ione djeluje i slabo električno polje usmjerenih dipola vode. Dolazi do spajanja dipolne molekule vode s ionom, nastaje *ion-dipolna veza*. Taj proces vezanja molekula vode na ione nazivamo *hidratacijom*. Na taj način dipolna molekula vode djelomično neutralizira električni naboj iona, čime se smanji električna privlačna sila između tog iona i suprotno nabijenih iona u kristalnoj rešetki. Zbog toga ion jače oscilira i može doći u dodir s još većim brojem dipolnih molekula vode, one ga obaviju i time toliko neutraliziraju njegov naboj da je unutarnja energija (osciliranja) u stanju svladati električne privlačne sile u kristalnoj rešetki. Naime, prema Coulombovu zakonu (str. 54) privlačna sila ( $F$ ) između dva suprotna naboja ( $Q$ ) na određenoj udaljenosti ( $r$ ) u mediju odredene permittivnosti ili dielektrične konstante ( $\epsilon$ ) jednaka je:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q^+ Q^-}{r^2}. \quad (7-15)$$

Vidimo da je privlačna sila obrnuto proporcionalna dielektričnoj konstanti medija ( $\epsilon$ ), tj. sposobnosti medija da djelomično neutralizira naboje iona. Tako voda ( $\epsilon = 78,5 \epsilon_0$  kod  $25^\circ\text{C}$ , gdje je  $\epsilon_0$  permittivnost vakuuma) smanjuje privlačnu силу na približno 1 % od njene vrijednosti u odsutnosti vode. Prema tome je privlačna sila suprotno nabijenih iona, obavijenih molekulama vode, 80 puta manja od one u kristalnoj rešetki. Osim toga, privlačna sila između suprotno nabijenih iona u vodi još je smanjena i povećanjem razmaka ( $r$ ) između iona zbog plašta vezanih molekula vode (sl. 7.1).

Posljedica je svega loga da ioni s površine kristala zbog toplinskoga gibanja mogu sada prelaziti u tekućinu, tj. kristal se otapa u vodi, odnosno ioni iz čvrste faze prelaze u tekuću. No, ioni koji dođu u tekućinu mogu zbog toplinskog gi-

## 7.1. Otopine i njihova svojstva

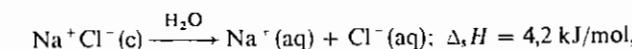


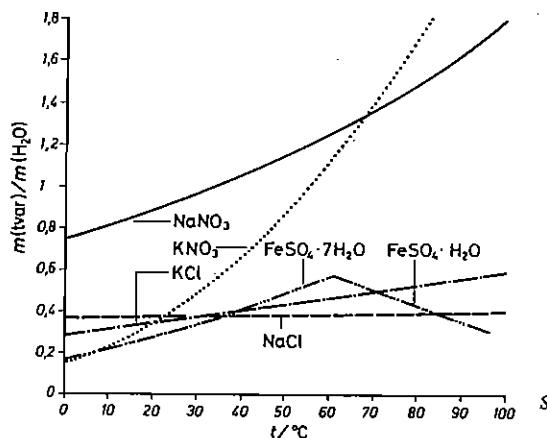
Sl. 7.1. Plašt molekula  $\text{H}_2\text{O}$  oko kationa i aniona — hidratacija

banja prelaziti iz otopine natrag u kristalnu rešetku. Međutim, vjerojatnost da ioni prelaze iz kristalne rešetke u otopinu (brzina otapanja) u početku je otapanja, zbog vrlo male koncentracije iona u otopini, mnogo veća od vjerojatnosti suprotnog procesa prijelaza iona iz otopine u kristalnu rešetku (brzina kristalizacije). No, otapanjem kristala raste koncentracija otopljene tvari, odnosno njezinih iona u otopini, te vjerojatnost prijelaza iona iz otopine natrag u kristalnu rešetku takoder raste. Konačno nastupa takvo stanje u kojem su obje vjerojatnosti (brzine) prijelaza jednake, tj. koliko iona iz kristalne rešetke prelazi u otopinu, isto ih se toliko iz otopine vraća u kristalnu rešetku. Dakle, došlo je do *dinamičke ravnoteže* između tvari u čvrstoj i tekućoj fazi. Kažemo da se tvar više ne »otapa« u vodi ili da je otopina *zasićena* otopljenom tvari. Cijeli taj proces i položaj ravnoteže ovisi i o temperaturi otapala. Prema tome, zasićena otopina neke tvari pri određenoj temperaturi jest ona otopina koja se nalazi u *ravnoteži* s *neotpljenom* čvrstom tvari. Koncentracija tvari u takvoj zasićenoj otopini naziva se *topljivošću* te tvari pri danoj temperaturi. Sadrži li otopina više otopljene tvari nego što odgovara zasićenoj otopini pri toj temperaturi, takvu otopinu nazivamo *prezasićenom* otopinom.

Topljivost neke čvrste tvari u određenom otapalu ovisi o temperaturi i može rasti ili opadati s porastom temperature. Obično topljavost raste s porastom temperature. Promjenu topljavosti s promjenom temperature možemo zgodno grafički prikazati *krivuljom topljavosti* tako da u koordinatni sistem stavimo kao ordinatu topljavosti i kao apscisu temperaturu (ili obratno). Iz krivulja topljavosti (sl. 7.2) vidimo, npr., da topljavost  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3$  raste, od  $\text{NaCl}$  se vrlo malo mijenja, a topljavost  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  opada s porastom temperature.

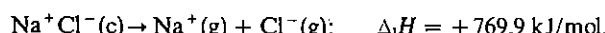
Otanjanjem čvrste tvari u vodi ili se toplina osloboda (temperatura otopine raste) ili se veže (temperatura otopine se smanjuje). To je *toplina otapanja* (v. str. 553). Ako se toplina prilikom otapanja osloboda, smanjuje se entalpija (sadržaj topline) sistema, odnosno promjena entalpije,  $\Delta_s H$ , negativna je (egzoterični proces). Obратno, ako se otapanjem tvari toplina veže,  $\Delta_s H$  je pozitivna (endotermni proces). Na primjer, proces otapanja natrij-klorida u vodi možemo prikazati ovako:



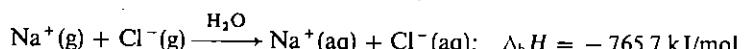


gdje »aq» (lat. aqua = voda) označuje hidratizirani ion. Znači da se otapanjem 1 mola kristaliziranoga natrij-klorida u »beskonačno« velikoj količini vode (tzv. »beskonačno« razrjeđenje) veže količina topline od 4,2 kJ. Razlog je ovaj: Kako smo vidjeli, pri otapanju kristala natrij-klorida u vodi zbivaju se stvarno ova dva procesa:

(1) razaranje kristalne rešetke, na koje se mora utrošiti određena količina energije. Ta količina energije jednaka je količini energije koja se oslobada pri stvaranju kristalne rešetke, tj. energiji kristalne rešetke,  $U_m$  (v. str. 195). Označimo li povišenje sadržaja topline zbog razaranja rešetke s  $\Delta_f H$  onda je  $\Delta_f H = -U_m$ . Odатle možemo prikazati proces razaranja kristalne rešetke natrij-klorida ovom jednadžbom:

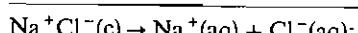
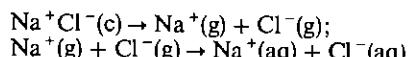


(2) hidratacija kationa i aniona koji su se oslobodili razaranjem kristalne rešetke. Kako se hidratacijom iona vežu »slobodne« molekule  $\text{H}_2\text{O}$ , smanji se sadržaj topline molekula  $\text{H}_2\text{O}$ . Znači da se procesom hidratacije oslobada toplina koju nazivamo *topljinom hidratacije*, tj.  $\Delta_h H$  je negativna. Proces hidratacije iona  $\text{Na}^+(g)$  i  $\text{Cl}^-(g)$  možemo prikazati ovom jednadžbom:



No, treba naglasiti da se uz proces hidratacije mora provoditi i *proses stvaranja »šupljina«* za smještaj hidratiziranih iona u strukturi tekuće vode (tekućine su kondenzirane faze, v. str. 51), tj. proces kidanja veza između molekula vode. Zato  $\Delta_h H$  uključuje i energiju potrebnu za taj proces.

Prema tome, ukupni proces otapanja  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-(c)$  u vodi jest zbroj dviju spomenutih faza procesa:



$$\begin{aligned} \Delta_f H &= 769,9 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_h H &= -765,7 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H + \Delta_h H &= \Delta_f H = 4,2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

### 7.1. Otopine i njihova svojstva

Ako je iznos od  $\Delta_f H > \Delta_h H$ , otapanje je endotermni proces, a ako je iznos od  $\Delta_f H < \Delta_h H$  otapanje je egzotermni proces.

Evo daljnog primjera, otapanje natrij-jodida,  $\text{Na}^+ \text{I}^-(c)$ :

$$\Delta_s H = \Delta_f H + \Delta_h H = 682,0 \text{ kJ/mol} + (-682,2) \text{ kJ/mol} = -0,2 \text{ kJ/mol},$$

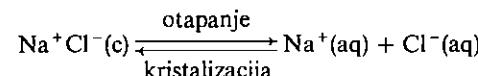
tj. otapanje  $\text{Na}^+ \text{I}^-(c)$ , za razliku od  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-(c)$ , egzotermni je proces.

Vidimo da se čvrsta tvar otapa sama od sebe bez obzira na to je li iznos od  $\Delta_h H$  veći ili manji od  $\Delta_f H$ , tj. i onda kada je potrebna veća energija za razaranje kristalne rešetke nego što se oslobodi energije procesom hidratacije. Kod svih procesa, naime, koji se spontano zbivaju, smanjuje se Gibbsova (slobodna) energija sistema,  $\Delta G$  (v. str. 558). Između Gibbsove energije sistema i njegove entalpije ( $\Delta H$ ) vrijedi odnos (v. str. 491):

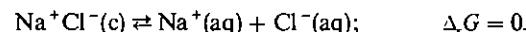
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7-16)$$

$\Delta S$  je promjena entropije sistema, a entropija ( $S$ ) je mjerilo stupnja reda, odnosno sredjenosti sistema. Što je entropija sistema viša ( $\Delta S$  pozitivna), to on posjeduje manji stupanj sredjenosti. Prema tome, ako  $\Delta S$  raste, a ona raste prije-  
lazom iona iz velikog stupnja sredjenosti – kristala – u manji stupanj sred-  
jenosti – otopinu,  $\Delta G$  se smanjuje, i proces otapanja je spontan.

Kada je u dodiru kristal sa svojom zasićenom otopinom, postoji dinamička ravnoteža, koju možemo za slučaj sistema natrij-klorid – voda prikazati ovako:



Vidjeli smo (sl. 7.2) da u slučaju takve ravnoteže topljivosti može topljivost neke tvari porasti, a druge tvari smanjiti se s porastom temperature. Naime, u ravno-  
težnom stanju promjena Gibbsove energije sistema ( $\Delta G$ ) jednaka je nula:



Znači, s porastom temperature odvijat će se proces (bilo otapanje, bilo kristali-  
zacija) kod kojeg je  $\Delta G < 0$ . To pak ovisi, prema izrazu (7-16), o veličini i pred-  
znaku kako  $\Delta_f H$  tako i  $\Delta_S$  (v. još str. 495). Ako je sada  $\Delta_f H$  pozitivna (otapanje je endotermni proces) i ako je  $\Delta_S$  također pozitivna (tj. pogoduje otapanju, odnosno većem stupnju nereda sistema), onda prema izrazu (7-16) porast tem-  
perature remeti ravnotežu, jer čini  $\Delta_S$  manjom od nula. To znači da tim po-  
rastom temperature mora teći spontani proces, tj. daljnje otapanje kristala. Ako je, dakle, otapanje endotermni proces, topljivost tvari raste s po-  
rastom temperature.

Ako je, obratno,  $\Delta_f H$  negativna (otapanje je egzotermni proces, tj. iznos od  $\Delta_h H > \Delta_f H$ ) i ako je uz to i  $\Delta_S$  negativna (jer otapanjem, odnosno hidratacijom nastaje sredenja struktura molekula otapala oko iona u otopini), onda prema izrazu (7-16) porast temperature čini  $\Delta_S$  većom od nula. Znači, ravnoteža se mora pomaknuti nasuprot spontanom procesu otapanja, tj. u smislu procesa kristalizacije. Ako je, dakle, otapanje egzotermni proces, topljivost tvari opada s po-  
rastom temperature.

Promjena topljivosti čvrste tvari s promjenom temperature tijesno je pove-  
zana s toplinom otapanja jednim općim principom za svako ravnotežno stanje.

To opće načelo našao je 1884. francuski kemičar H. L. LE CHATELIER [L Šatelje] i naziva se *Le Chatelierovim principom*: Promijene li se vanjski uvjeti sistema, koji se nalazi u ravnoteži, tada se ravnoteža pomiče u smjeru ponovnog uspostavljanja prvobitnih uvjeta.

Povisimo li, dakle, temperaturu sistema čvrsta tvar – otopina, koji se nalazi u ravnoteži pri određenoj temperaturi, čvrsta tvar će se otapati (tj. topljivost tvari raste s porastom temperature) ako se prilikom otapanja tvari veže toplina. Otapanjem, naime, čvrsta tvar veže toplinu i time snizi povišenu temperaturu sistema, tj. uspostavlja uvjete kakvi su bili na početku. Obratno povisimo li temperaturu sistema, čvrsta tvar će se iz otopine izlučiti (tj. topljivost tvari opada s porastom temperature), ako se pri izlučivanju veže toplina, odnosno pri otapanju osloboda toplina.

Poznavanje krivulja topljivosti važno je jer iz njih možemo dobiti ove podatke:

(1) koncentraciju zasićene otopine pri određenoj temperaturi.

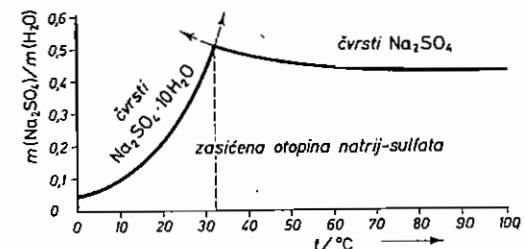
(2) masu čvrste tvari, koja iskristalizira iz otopine odredene koncentracije kada je ohlađena na određenu temperaturu. Na primjer, iz krivulje topljivosti (v. sl. 7.2) kalij-nitrata vidimo da je njegova topljivost pri 70°C izražena masenim omjerom tvari prema otapalu vodi 1,4, a pri 20°C samo 0,31. Ohladimo li, dakle, otopinu  $\text{KNO}_3$  gornjeg sastava od 70°C na 20°C, iskristalizira iz nje  $\text{KNO}_3 \cdot m(\text{KNO}_3) = 1,09 m(\text{H}_2\text{O})$ .

(3) red kojim tvari iskristaliziraju iz otopine uz određene uvjete. Ovo je vrlo važno za uklanjanje nečistoča iz tvari višestrukog kristalizacijom, a osim toga i za dobivanje nekih soli. Uzmimo kao primjer uklanjanje tragova  $\text{NaNO}_3$  iz  $\text{KNO}_3$ . Topljivosti  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{KNO}_3$  pri 70°C približno su iste i izražene masenim omjerom soli prema vodi iznose oko 1,4. Pri 5°C topljivost je  $\text{NaNO}_3$  izražena masenim omjerom 0,77, a od  $\text{KNO}_3$  samo oko 0,17. Napravimo li, dakle, pri povišenoj temperaturi zasićenu otopinu  $\text{KNO}_3$ , koji je onečišćen s  $\text{NaNO}_3$ , ohladimo li je na temperaturu nižu od sobne, iskristalizirat će veliki dio otopljenog  $\text{KNO}_3$ , dok će  $\text{NaNO}_3$  ostati u otopini.

Kao daljnji primjer uzimamo dobivanje kalij-nitrata iz smjese kalij-klorida i natrij-nitrata. Otapanjem  $\text{KCl}$  i  $\text{NaNO}_3$  u vodi nalaze se u otopini ioni  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NO}_3^-$ . Dakle, iz takve otopine moglo bi iskristalizirati sve soli koje sadrže bilo koji od ovih kationa i aniona, tj.  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3$ . Međutim, pri visokoj temperaturi od tih soli najmanje je topljiv  $\text{NaCl}$ , kako se vidi iz njihovih krivulja topljivosti (v. sl. 7.2). Napravimo li, dakle, otopinu od  $\text{KCl}$  i  $\text{NaNO}_3$ , iste koncentracije i koncentriramo je uparavanjem uz vrenje, prvi će iz vruće otopine iskristalizirati  $\text{NaCl}$ . Na taj način iz otopine nestaju ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , a ostaju ioni  $\text{K}^+$  i  $\text{NO}_3^-$ , koji ohlađivanjem otopine daju kristale  $\text{KNO}_3$ .

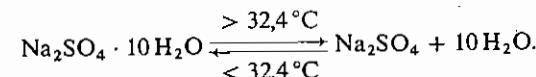
Pri kristalizaciji nekih tvari može doći uz stanovite uvjete i do *promjene sastava čvrste faze*. To se događa kod onih tvari koje mogu kristalizirati iz otopina kao različiti hidrati, npr.:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ili  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ili  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ili  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ili  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  itd. Iz krivulje topljivosti, npr. natrij-sulfata (sl. 7.3), vidimo da je topljivost  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  iznad 32,4°C veća od topljivosti bezvodnih kristala  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Obratno, ispod 32,4°C veća je topljivost  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Kristaliziramo li, dakle, natrij-sulfat iz otopine kojoj je temperatura niža od 32,4°C, izlučivat će se kristali stabilnijeg, manje topljivog  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Kristaliziramo li pak natrij-sulfat iz otopine pri temperaturi višoj od 32,4°C, izlučivat će se kristali stabilnijega, manje topljivog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 7.1. Otopine i njihova svojstva



Sl. 7.3. Krivulje topljivosti kristaliziranih natrij-sulfata

Pri temperaturi od 32,4°C stabilne su obje čvrste faze, te se ta temperatura naziva *temperaturom prijelaza*, jer pri toj temperaturi prelazi manje stabilna (veći sadržaj energije), tj. topljivija čvrsta faza u stabilniju, tj. manje topljivu čvrstu fazu:



Pri procesu *kristalizacije*, tj. pri prijelazu otopljenje tvari iz tekuće u čvrstu fazu, često se događa da se ravnotežno stanje »tekuće ⇌ čvrsto« ne uspostavlja momentano. Tako bi se, npr., iz otopine natrij-sulfata, koja sadrži oko 50 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  po 100 g vode (zasićena otopina kod 30°C), morao na temperaturi nižoj od 30°C iskristalizirati  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Međutim, uz polagano i mirno hlađenje možemo otopinu ohladiti i znatno ispod 30°C a da se uopće ne izluče kristali. No, prodrmamo li takvu *pohladenu, prezasićenu otopinu*, ili pak ubacimo u nju ma i vrlo sitan kristalić  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , odmah se iz nje izluče kristali.

Evo zbog čega nastaju prezasićene otopine: Pri prijelazu iz tekuće faze u čvrstu, ako ona već nije primarno prisutna, najprije moraju nastati izvanredno sitni kristalići, tzv. *kristalne klice*, koje služe kao *centri kristalizacije*. Zbog vrlo velike površine tih kristalnih klica (površina mase tvari vrlo jako raste sa stupnjem razdjeljenja te tvari, v. str. 573) njihova je topljivost znatno veća nego velikih kristala. Zato se u zasićenim otopinama vrlo teško stvaraju kristalne klice, te mogu nastati prezasićene, pohlađene otopine. Ubacimo li, međutim, u prezasićenu otopinu kristalić, ili u nju padne čak i prašina, služe oni kao središta kristalizacije i tvar se iz otopine iskristalizira.

Prijelaz, dakle, iz nestabilnog stanja prezasićenosti u stabilno ravnotežno stanje zasićenosti, koje odgovara krivulji topljivosti, ide preko energijom bogatijeg (tzv. *površinska energija*, v. str. 573) a time nestabilnost međustanja — kristalnih klica. Te nestabilne kristalne klice skupljaju se zatim u stabilnije (na energiji siromašnije) veće kristale, koji se izlučuju iz otopine kao čvrsta faza. Ako je čvrsta faza na početku *sitnokristalična*, prelazi iz istog razloga dužim stajanjem u zasićenoj otopini u još stabilniju *krupnokristaličnu* fazu. Sve je to, dakle, u skladu s Ostwaldovim pravilom o stupnjevitom prijelazu (v. str. 302).

Cesto iskristaliziraju iz prezasićenih otopina i takve nestabilne čvrste faze koje se i po sastavu razlikuju od stabilne čvrste faze. Tako iz prezasićenih otopina natrij-sulfata može iskristalizirati na temperaturi nižoj od 30°C i nestabilan  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . No, te nestabilne čvrste faze brže ili polaganje prelaze u stabilne. Taj polagani prijelaz nazivamo *starenjem čvrste faze*. Nestabilne čvrste

faze, koje tek vrlo polagano prelaze u stabilne, mogu se izolirati i nazivamo ih *aktivnim tvarima*, jer su kemijski aktivnije od stabilnih čvrstih faza zbog većeg sadržaja energije.

### 7.1.3. Otopine tekućina u tekućinama

U otapanju tekućina u tekućinama razlikujemo ova tri slučaja:

- tekućina se potpuno miješa s drugom tekućinom, kao npr. alkohol i voda;
- tekućina se ne miješa s drugom tekućinom, npr. nitrobenzen i voda;
- tekućina se djelomično miješa s drugom tekućinom, npr. eter i voda.

**7.1.3.1. Tekućine se potpuno miješaju.** U tom slučaju postoji samo jedna tekuća faza s dvije komponente ili više njih. Ohladimo li takvu otopinu toliko da se potpuno sčvrse, sčvrnsuti produkt može biti: jedinstvena čvrsta otopina, ili smjesa čistih čvrstih komponenata, ili smjesa od dviju ili više za-sičenih čvrstih otopina.

Para, koja je u ravnoteži s takvom otopinom dviju tekućina (*binarna otopina*) sadrži obje komponente, ali je sastav pare uvijek drugačiji od sastava otopine. Hlapljivija tekućina lakše prelazi u parno stanje od teže hlapljive, i parna faza sadrži više hlapljivije komponente nego tekuća faza.

Vrelišta otopina dviju tekućina ovise o sastavu otopina. Mogu postojati tri slučaja:

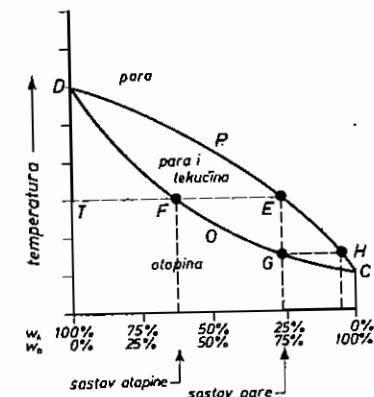
- vrelišta svih otopina leže između vrelišta čistih tekućina;
- vrelišta otopina stanovitog sastava leže iznad vrelišta čistih tekućina;
- vrelišta otopina stanovitog sastava leže ispod vrelišta čistih tekućina.

I opet možemo grafički prikazati odnos između sastava otopine i odgovarajućih vrelišta i sastava pare koja je u ravnoteži s otopinom koja vrije. U koordinatni sistem stavimo kao apscisu sastav otopine a kao ordinatu temperaturu. To je *dijagram stanja*.

Na sl. 7.4. prikazan je dijagram stanja za prvi slučaj, kada vrelišta svih otopina leže između vrelišta čistih tekućina. Točka D je vrelište čiste tekućine A, a točka C je vrelište čiste tekućine B. Krivulja COD je *krivulja vrelišta svih otopina tekućina A i B*, čiji je sastav izražen masenim udjelima od 0 do 100%. Drugim riječima, krivulja COD prikazuje sastav otopine u ravnoteži s parom. Krivulja CPD je *krivulja rošića* i prikazuje sastav pare u ravnoteži s otopinom, jer smo kazali da je sastav pare drugačiji od odgovarajućeg sastava otopine. Na primjer, zagrijemo li do vrelišta T otopinu, koja ima sastav koji odgovara točki F, para će imati sastav koji odgovara točki E. Ili, ohladimo li paru sastava koji odgovara točki E, na temperaturi T prelazi u tekućinu koja ima sastav koji odgovara točki F.

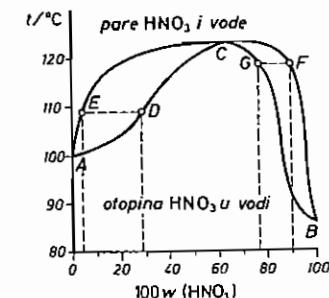
Vidimo, dakle, da u ravnotežnom stanju para uvijek sadrži više komponente nižeg vrelišta nego odgovarajućeg tekućina. To je vrlo važno za odjeljivanje pojedinih komponenata otopine *frakcijskom destilacijom*, odnosno *kondenzacijom*. Za tehniku važan primjer imamo kod dobivanja čistog kisika, odnosno dušika iz tekućeg zraka. Kako tekući dušik ima niže vrelište ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) od tekućeg kisika ( $-183^{\circ}\text{C}$ ), to para iznad tekućeg zraka sadrži više dušika (točka E) nego tekući zrak (točka F), pa je tekući zrak bogatiji kisikom nego para. Uklonimo li sada tekuću fazu i paru kondenziramo u tekućinu (točka G), para iznad nje ima još više dušika (točka H) itd., dok takvom operacijom ne dobijemo paru čistog dušika.

## 7.1. Otopine i njihova svojstva



Sl. 7.4. Dijagram stanja binarne otopine kojoj vrelišta leže između vrelišta čistih tekućina

Ako, obratno, uklanjamo plinovitu fazu uz neprestano isparavanje tekućine (koja je uvijek relativno bogatija kisikom nego para), dobijamo tekuće faze, koje su sve bogatije kisikom, dok konačno ne rezultira čist tekući kisik. To uklanjanje plinovite, odnosno tekuće faze provodi se kontinuirano u *kolonama za frakcijsku destilaciju*, tako da na vrhu kolone izlazi čist plinoviti dušik, a na dnu kolone čist tekući kisik.



Sl. 7.5. Dijagram stanja binarne otopine kojoj vrelišta leže iznad vrelišta čistih tekućina

Na sl. 7.5. prikazan je dijagram stanja za drugi slučaj, kada vrelište otopina stanovitog sastava leže iznad vrelišta čistih tekućina. Dijagram se odnosi na sistem nitratna kiselina-voda, a slično se vlada i kloridna kiselina, kao i ostale halogenidne kiseline. Iz dijagrama vidimo da u otopinama masenog udjela  $\text{HNO}_3$  manjeg od 68% para sadrži uvijek znatno više  $\text{H}_2\text{O}$  nego  $\text{HNO}_3$ . Tako para koja je u ravnoteži sa otopinom  $\text{HNO}_3$  masenog udjela 30% kod vrelišta (točka D), sadrži  $\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela većeg od 95% (točka E). Zagrijavamo li, dakle, neku otopinu  $\text{HNO}_3$  masenog udjela manjeg od 68% isparavat će uglavnom voda, a vrelište otopine kao i maseni udio  $\text{HNO}_3$  rast će sve do  $121^{\circ}\text{C}$  i 68,2%. U toj točki (C) sadrže tekućina i para  $\text{HNO}_3$  istog masenog udjela, a vrelište otopine je konstantno i maksimalno. Zato je nemoguće dalje koncen-

trirati kiselinu zagrijavanjem. Takve smjese konstantnog vrelja i sastava nazivamo *azeotropskim smjesama* ili *azeotropima*. Azeotropska smjesa klorovodika i vode (kloridne kiseline) ima vrelje  $110^{\circ}\text{C}$ , a maseni udio  $\text{HCl}$  je 20,24%. Zagrijemo li, obratno, otopine koncentriranije od azeotropske smjese, npr. otopinu  $\text{HNO}_3$  masenog udjela većeg od 68%, koncentracija  $\text{HNO}_3$  postupno opada, jer para sadrži više  $\text{HNO}_3$  (točka F) nego otopina koja je s njom u ravnoteži (točka G). Zato možemo, npr., dobiti plinoviti  $\text{HCl}$  kada zagrijevamo koncentriranu otopinu kloridne kiseline ( $w(\text{HCl}) \approx 36\%$ ).

**7.1.3.2.** Tekućine se ne miješaju. U tom slučaju tekućine čine dva sloja: gornji manje gustoće i donji veće gustoće. Zagrijavamo li takav sistem, tlak para tako dugo raste dok ne dostigne vrijednost  $0,1 \text{ MPa}$  i sistem vri. Kako je taj ukupni tlak para od  $0,1 \text{ MPa}$  jednak zbroju parcijalnih tlakova para svake pojedine komponente sistema, to je tlak para pojedine tekućine manji od  $0,1 \text{ MPa}$ . Zbog toga je vrelje sistema niže od vrelja najhlapljivije komponente. Na taj način je moguće i tekućine visokog vrelja predestilirati pomoću para tekućine nižeg vrelja. Na tom principu osniva se tzv. *destilacija s vodenom parom*, koja služi u organskoj kemiji za čišćenje slabo hlapljivih tekućina.

**7.1.3.3.** Tekućine se djelomično miješaju. U ovom slučaju tekućine daju u određenom koneentracijskom intervalu homogenu otopinu, a izvan toga područja nastaju dva sloja tekućina. Jedan sloj je zasićena otopina komponente A u komponenti B, a drugi sloj je zasićena otopina komponente B u komponenti A.

**7.1.4. Otopine plinova u tekućinama.** Različite tekućine, uz inače iste uvjete, otapaju različite količine jednog te istog plina. Količina plina koja se otapa u određenoj količini tekućine ovisi o prirodi plina, temperaturi i tlaku plina koji je u dodiru s tekućinom.

**7.1.4.1.** Utjecaj prirode plina. Plinovi koji kemijski ne reagiraju s tekućinom slabo su u njoj topljni. Tako se slabo otapaju u vodi vodik, kisik, dušik i ugljik-monoksid. Međutim, amonijak, klorovodik, sumporovodik, sumpor-dioksid i ugljik-dioksid jako se otapaju u vodi jer s njome kemijski reagiraju (v. tablicu 7-I).

**7.1.4.2.** Utjecaj temperature. Što je viša temperatura tekućine, to se manja količina plina u njoj otapa (v. tablicu 7-I).

**7.1.4.3.** Utjecaj tlaka plina. Odnos između količine otopljenog plina i njegova tlaka iznad tekućine našao je 1803. engleski kemičar W. HENRY. Henryjev zakon možemo formulirati ovako: Sadržaj plina otopljenog u tekućini pri određenoj temperaturi je upravno razmjeran parcijalnom tlaku tog plina iznad tekućine. Drugim riječima, molni udio ( $x$ ) plina u otopini upravno je razmjeran parcijalnom tlaku ( $p$ ) tog plina nad otopinom:

$$x = K_x \cdot p. \quad (7-17)$$

Povisimo li tlak plina nad otopinom na dvostruko, porast će i njegov molni udio u otopini na dvostruko.

Henryjev zakon vrijedi samo za slabo topljive plinove pri niskim parcijalnim tlakovima. Za slabo topljive plinove pri visokim tlakovima, kao i za jako topljive plinove pri bilo kakvima tlakovima taj zakon ne vrijedi.

## 7.1. Otopine i njihova svojstva

Iz Henryjeva zakona izlazi da kod definiranja *topljivosti plina* u nekoj tekućini moramo uzeti u obzir ne samo temperaturu, već i tlak. Pri tome možemo topljivost izraziti bilo udjelima (maseni, množinski, volumeni) bilo omjerima, koncentracijama ili molalitetom. Često izražavamo topljivost plina u nekoj tekućini masenim omjerom otopljenog plina prema otapalu (tekućini). Međutim, više se izražava topljivost plina *apsorpcijskim koeficijentom* koji je predložio Bunsen. Izrazimo li, naime, topljivost plina volumnim omjerom otopljenog plina prema otapalu:

$$\psi = V_{\text{plin}} / V_{\text{otapalo}},$$

slijedi iz Henryjeva zakona:

$$\psi = K_\psi \cdot p,$$

pa je *Bunsenov apsorpcijski koeficijent* jednak:

$$K_\psi = \frac{\psi}{p}. \quad (7-18)$$

Dakle, Bunsenov apsorpcijski koeficijent je volumni omjer otopljenog plina podijeljen parcijalnim tlakom plina. U tablici 7-I dani su Bunsenovi apsorpcijski koeficijenti nekih plinova pri  $0^{\circ}\text{C}$  i  $15^{\circ}\text{C}$  za vodu kao otapalo.

Iz podataka u tablici 7-I možemo, na primjer, izračunati topljivost dušika i kisika u vodi (pri  $15^{\circ}\text{C}$ ) kod njihovih parcijalnih tlakova u zraku, tj. pri  $0,08 \text{ MPa}$ , odnosno  $0,02 \text{ MPa}$ . Iz jednadžbe (7-18) slijedi:

$$\psi_{\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}} = K_\psi (\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}) \cdot p_{\text{N}_2} = 0,18 \text{ MPa}^{-1} \cdot 0,08 \text{ MPa} = 0,014$$

$$\psi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = K_\psi (\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) \cdot p_{\text{O}_2} = 0,34 \text{ MPa}^{-1} \cdot 0,02 \text{ MPa} = 0,007$$

tj. topljivosti se odnose:

$$\psi_{\text{N}_2} : \psi_{\text{O}_2} = 0,014 : 0,007 = 2 : 1.$$

Dakle, zrak otopljen u vodi bogatiji je kisikom jer je odnos volumnih udjela dušika i kisika u zraku približno 4 : 1.

TABLICA 7-I

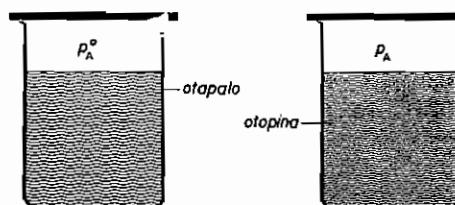
Apsorpcijski koeficijenti

Plin	$K_\psi / \text{MPa}^{-1}$	
	$0^{\circ}\text{C}$	$15^{\circ}\text{C}$
$\text{H}_2$	0,22	0,19
$\text{N}_2$	0,24	0,18
$\text{O}_2$	0,49	0,34
$\text{CO}_2$	17,13	10,19
$\text{HCl}$	5 060	4 580
$\text{NH}_3$	13 000	8 020

Iz Henryjeva zakona izlazi da molni udio plina u otopini opada kada se smanjuje parcijalni tlak plina nad otopinom. Zato možemo iz neke tekućine istjerati neki otopljeni plin ako kroz tu tekućinu provodimo struju nekoga drugog

plina. Time se neprestano smanjuje parcijalni tlak otopljenog plina, i on izlazi iz tekućine. Na taj način možemo istjerati iz otopine i plin vrlo velike topljivosti (npr.  $\text{NH}_3$ ) pomoću plina vrlo male topljivosti (npr.  $\text{N}_2$ ). Taj postupak se često primjenjuje za uklanjanje kisika iz otopina pomoću dušika.

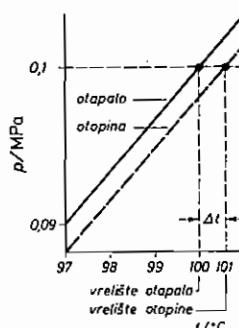
**7.1.5. Tlak pare otapala nad otopinama.** Francuski kemičar F. M. RAOULT [Raul] našao je 1887. da je parcijalni tlak pare otapala nad otopinama manji od parcijalnog tlaka pare čistog otapala (v. sl. 7.6), i to parcijalni tlak pare otapala nad razrijeđenom otopinom izravno je razmjeran molnom udjelu otapala u otopini. Taj Raoultov zakon možemo kvantitativno izraziti ovim odnosom:



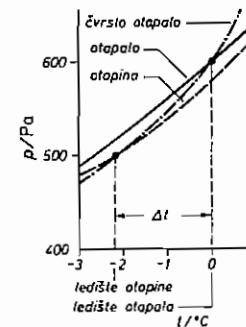
$$p_A = p_A^0 x_A, \quad (7-19)$$

Sl. 7.6. Raoultov zakon

gdje je  $p_A$  parcijalni tlak pare otapala A nad otopinom,  $p_A^0$  je parcijalni tlak pare čistog otapala, a  $x_A$  je molni udio otapala u otopini. Kako je molni udio  $x_A$  otapala u otopini manji od 1 (jer je, kako znamo, suma molnih udjela otopljenih tvari i otapala u otopini jednaka 1), onda je  $p_A < p_A^0$ . To je i razumljivo jer je pri smanjenom molnom udjelu otapala u otopini ( $x_A < 1$ ) vjerojatnost izlaženja molekula otapala iz tekuće u plinovitu fazu (i obratno u stanju ravnoteže) manja nego kod čistog otapala, i to upravo za  $x_A$  puta.



Sl. 7.7. Krivulje tlaka pare otapala i otopine – povišenje vrelišta



Sl. 7.8. Krivulje tlaka pare otapala, čvrstog otapala i otopine – sniženje ledišta

Zbog smanjenoga parcijalnog tlaka pare otapala nad otopinom dolazi do sniženja ledišta i povišenja vrelišta otopine, što je također našao Raoult 1883. godine. To se lijepo vidi iz krivulja tlaka pare čistog otapala i otopine (sl. 7.7. i 7.8). Promotrimo te krivulje u blizini ledišta i vrelišta. Zbog smanjenoga parcijalnog tlaka pare otapala nad otopinom jest krivulja tlaka pare otopine

## 7.1. Otopine i njihova svojstva

ispod krivulje tlaka pare čistog otapala. Vrelište je ona temperatura kod koje je tlak pare tlak okoliša, tj. to je temperatura koja odgovara točki u kojoj krivulja tlaka pare siječe horizontalu koja odgovara tlaku okoliša (v. sl. 7.7). Vidimo da je to sjecište kod otopine pomaknuto prema višoj temperaturi, tj. otopina ima više vrelište od čistog otapala. Drugim riječima, što je manja koncentracija (tj. broj molekula u jedinicu volumena) otapala u otopini, odnosno što je manja vjerojatnost prijelaza molekula otapala u parnu fazu, to se više molekulama mora dovesti toplinske energije, tj. više se mora povisiti temperatura otopine da se dostigne parcijalni tlak otapala jednak tlaku okoliša (vrelište otopine).

Analogno je ledište ona temperatura (kod koje su tekuća i čvrsta faza u ravnoteži, tj. parcijalni tlakovi para su im isti) koja odgovara sjecištu krivulja tlaka pare tekuće i čvrste faze (v. sl. 7.8). Vidimo da je sjecište krivulja tlaka pare otopine i čvrstog otapala pomaknuto prema nižim temperaturama, tj. otopina ima niže ledište od čistog otapala.

Prema tome, iz Raoultova zakona (7-19) proizlazi da je sniženje tlaka pare otapala upravno razmjerno molnom udjelu otopljenih tvari ( $x_B$ ):

$$p_A = p_A^0(1 - x_B),$$

odnosno

$$p_A^0 - p_A = p_A^0 x_B.$$

Kako su sniženje ledišta i površinu vrelišta razmjerno sniženju tlaka pare otapala, tako su i sniženje ledišta i površinu vrelišta upravno razmjerno molnom udjelu otopljenih tvari. Označimo li sniženje ledišta ili površinu vrelišta sa  $\Delta T$ , imamo odnos:

$$\Delta T = K_x \cdot x_B \quad (7-20)$$

Ako je množina otopljenih tvari vrlo malena u odnosu prema množini otapala, tj. ako je otopina vrlo razrijeđena, onda je:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A/M_A} = b_B \cdot M_A,$$

jer je  $n_B/m_A = b_B$  (molalitet otopljenih tvari B). Odatle je s obzirom na jednadžbu (7-20):

$$\Delta T = K_x \cdot M_A \cdot b_B.$$

Kako je za određeno otapalo  $M_A$  konstanta, to je:

$$\Delta T = K_b \cdot b_B, \quad (7-21)$$

odnosno molarna konstanta sniženja ledišta odnosno površine vrelišta jest:

$$K_b = \frac{\Delta T}{b_B}. \quad (7-22)$$

U tablici 7-II nalaze se vrijednosti konstante  $K_b$  za neka otapala.

Kako je  $b_B = (m_B/M_B)/m_A$ , to iz jednadžbe (7-21) dobijemo, da je molarna masa otopljenih tvari ( $M_B$ ) jednaka:

$$M_B = \frac{K_b \cdot m_B}{\Delta T \cdot m_A}. \quad (7-23)$$

Znamo li, dakle, konstantu  $K_b$  za određeno otapalo (v. tablicu 7-II), možemo iz eksperimentalno dobivenog sniženja ledišta ili povišenja vrelista ( $\Delta T$ ) odrediti molarnu masu otopljene tvari ( $M_b$ ) ako znamo masu otopljene tvari ( $m_b$ ) i masu otapala ( $m_A$ ).

Na primjer, otapanjem diklorbenzena mase 1,47 g u benzenu mase 50 g = 0,05 kg dolazi do povišenja vrelista benzena za  $0,506^\circ\text{C} \approx 0,506\text{ K}$ . Uvrstimo li te vrijednosti u jednadžbu (7-23), dobijemo da je molarna masa diklorbenzena jednak:

$$M = \frac{2,53 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 1,47 \text{ g}}{0,506 \text{ K} \cdot 0,05 \text{ kg}} = 147 \text{ g mol}^{-1}.$$

Kako je  $M = M_r \cdot g \text{ mol}^{-1}$ , to je relativna molekulska masa ( $M_r$ ) diklorbenzena:

$$M_r = \frac{M}{g \text{ mol}^{-1}} = \frac{147 \text{ g mol}^{-1}}{\text{g mol}^{-1}} = 147.$$

TABLICA 7-II  
Molalne konstante sniženja ledišta

Otapalo	$K_b$
	$\text{K kg mol}^{-1}$
voda	1,86
octena kiselina	3,90
benzen	4,90
fenol	7,40
kamfor	37,7

Molalne konstante povišenja vrelista

Olapalo	$K_b$
	$\text{K kg mol}^{-1}$
voda	0,51
etanol	1,22
dietilni eter	2,02
benzen	2,53

**7.1.6. Difuzija i osmoza.** Stavimo li u dodir dvije otopine različitih koncentracija, tako da razrjedenju oprezno nalijemo na koncentriraniju, dobit ćemo dva odijeljena sloja otopine. To se osobito dobro vidi ako, npr., na modru koncentriranu otopinu bakar(II)-sulfata oprezno nalijemo vodu. Nakon nekoliko dana primjetit ćemo da se donji modri sloj nešto popeo, a nakon nekoliko mjeseci konačno će se koncentracije potpuno izjednačiti, što se vidi po jednolikoj modroj boji otopine.

Vidimo, dakle, da dvije otopine različitih koncentracija, kada su u neposrednom dodiru, nastaje izjednačiti koncentracije tako da otapalo difundira (rasprostire se) iz razrjedenje otopine u koncentriraniju, a otopljeni tvar u suprotnom pravcu. Uzrok *difuziji* čestica je taj što dvije otopine različitih koncentracija, koje su u međusobnom dodiru, nisu u ravnoteži. Broj molekula otapala

### 7.1. Otopine i njihova svojstva

u jedinici volumena otopine veći je u razrjedenjoj otopini nego u koncentriranoj, dok je, obratno, broj molekula otopljene tvari veći u koncentriranoj otopini nego u razrjedenjoj. Zbog toga Gibbsove energije ( $G$ ) ovih dvaju sistema u međusobnom dodiru nisu jednake, jer Gibbsova energija sistema ovisi o aktivitetu odnosno koncentraciji tvari tog sistema (v. str. 564). Da se uspostavi ravnotežno stanje, tj.  $\Delta G = 0$ , molekule otapala spontano prelaze (difundiraju) iz čistog otapala u otopinu. Isto tako spontano difundiraju molekule otopljene tvari iz otopine u čisto otapalo. Što je veća razlika koncentracija obaju sistema, to je veća brzina difuzije molekula. Kako se ta razlika koncentracija smanjuje procesom difuzije, smanjuje se i brzina difuzije molekula u jednom smjeru, a raste brzina difuzije u suprotnom smjeru. Kada su se koncentracije izjednačile, tj. kada su brzine difuzije molekula u suprotnim pravcima iste, sistem je u ravnoteži (dinamička ravnoteža).

*Brzina difuzije* ovisi, kako znamo iz kinetičke teorije plinova (v. odnos (3-5) na str. 53), o masi difundirajućih čestica. Što je molekulska masa manja, brzina difuzije je veća. Naravno da brzina difuzije raste s porastom temperature, a smanjuje se s porastom viskoznosti (žitkosti) otopine. Kada su, dakle, ta dva faktora konstantna, možemo iz odnosa brzina difuzije dviju tvari odrediti *relativnu molekulsku masu* jedne tvari ako je poznata relativna molekulska masa druge tvari (standarda), jer iz odnosa (3-5) proizlazi:

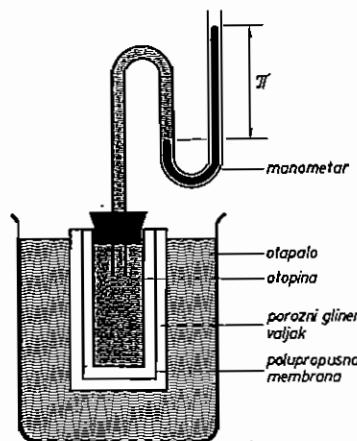
$$v_A : v_B = \sqrt{M_{r,B}} : \sqrt{M_{r,A}}. \quad (7-24)$$

Odijelimo li otopine različitih koncentracija membranom (opnom) koja propušta samo molekule otapala, difundirat će kroz opnu samo otapalo iz razrjedenje u koncentriraniju otopinu. Difuzija otapala provodit će se tako dugo dok se koncentracije ne izjednače. Takvu opnu, koja propušta samo otapalo, ali ne i otopljeni tvar, nazivamo *polupropusnom (semipermeabilnom) membranom*.

Takva polupropusna opna može biti čvrsta tvar, kao što su, bakar(II)-heksajanoferat(II) i celofan, ali može biti tekućina koja se ne miješa s otopinom i otapalom, kao što je fenol za vodene otopine. Konačno, kao polupropusna opna može služiti i plinovita faza, koja omogućuje difuziju molekula lako hlapljivog otapala u plinovitoj fazi, dok molekule mnogo manje hlapljive otopljene tvari ne prelaze u plinovitu fazu.

Prema tome, možemo općenito kazati da je polupropusna opna takav medij koji kada odvaja dvije otopine različite koncentracije, dopušta difuziju molekula čistog otapala, a zadržava otopljenu tvar. Postoje različite teorije o mehanizmu djelovanja polupropusnih opna. Prema jednoj teoriji polupropusna opna djeluje kao *molekulski filter* koji propušta samo molekule odredene veličine. Prema drugoj teoriji *opna otapa otapalo*, ali ne otapa u otapalu otopljenu tvar i na taj način može proći kroz opnu samo otapalo (takov je slučaj kod fenola kao polupropusne opne). I konačno, prema trećoj teoriji sastoji se opna od veoma finih *kapilarnih kanalića*. Zbog kapilarnih sila dolazi do *selektivne adsorpcije* otapala, tako da samo otapalo može proći kroz opnu.

Proces difuzije otapala kroz polupropusnu opnu iz otopine niže koncentracije u otopinu više koncentracije nazivamo *osmozom*. Kazali smo da je uzrok difuzije, a odatle i osmoze, nastojanje otopina da se izjednači razlika u Gibbsovim energijama uzrokovana razlikom koncentracija, tj. da se izjednači koncentracije otopljene tvari. Nalazi li se, dakle, otopina veće koncentracije zatvorena u posudi nepromjenljivog volumena (sl. 7.9), otapalo (npr. voda) će difundirati



Sl. 7.9. Shematski prikaz osmometra

Pojavu osmoze otkrio je 1748. A. NOLLET, a osobito je važan za njezino eksperimentalno istraživanje njemački botaničar W. PFEFFER (1877). On je i konstruirao prvu upotrebljivu ćeliju za mjerjenje osmotskog tlaka. Pfefferova ćelija ili *osmometer* (sl. 7.9) ima kao polupropusnu opnu već spomenuti bakar(II)-heksacijanoferat(II), koji je istaložen u porama glinenog valjka (kemijskom reakcijom bakar(II)-sulfata s kalij-heksacijanoferatom(II)).

Na temelju kvantitativnih mjerena nađeno je da je osmotski tlak otopine upravno proporcionalan množinskoj koncentraciji otopljenih tvari:

$$\Pi = Kc, \quad (7-25)$$

gdje je  $\Pi$  osmotski tlak, a  $c$  je množinska koncentracija. Nadalje je nađeno da je osmotski tlak upravno razmjeran apsolutnoj temperaturi otopine:

$$\Pi = K'T. \quad (7-26)$$

Kako je množinska koncentracija ( $c$ ) definirana izrazom  $c = n/V$ , gdje je  $V$  volumen otopine, onda je iz odnosa (7-25)

$$\Pi = \frac{Kn}{V},$$

odnosno

$$\Pi V = Kn. \quad (7-27)$$

Iz odnosa (7-27) i (7-26), koji su analogni ovakvima odnosima za idealne plinove (v. str. 94), izveo je 1887. godine nizozemski kemičar J. H. VANT HOFF (prvi dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1901. godine) jednadžbu za osmotski tlak otopine:

$$\Pi V = nRT, \quad (7-28)$$

gdje je  $R$  konstanta jednaka plinskoj konstanti i iznosi  $8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,3143 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Vidimo da je van't Hoffova jednadžba matematički identična s jednadžbom stanja idealnih plinova.

## 7.2. Otopine elektrolita

Međutim, iz matematičke identičnosti van't Hoffove jednadžbe s jednadžbom stanja idealnog plina ipak ne možemo zaključiti da je stanje otopljenje tvari identično s idealnim plinom. Molekule idealnog plina su slobodne, dok su molekule otopljenje tvari u međusobnom kontaktu. No kako van't Hoffova jednadžba vrijedi samo za razrijeđene otopine (manje koncentracije od  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i ispod  $25^\circ\text{C}$ ), to možemo zaključiti da su molekule otopljenje tvari u takvim razrijeđenim otopinama toliko međusobno udaljene da ne djeluju jedna na drugu, tj. vladaju se kao molekule idealnog plina. Zbog toga razrijeđene otopine nazivamo *idealnim otopinama*.

Iz eksperimentalno određenog osmotskog tlaka možemo odrediti i *molarnu masu* ( $M$ ) otopljenih tvari. Uvrstimo li, naime, u van't Hoffovu jednadžbu  $n = m/M$ , dobijemo:

$$\Pi V = \frac{m}{M} RT,$$

pa je molarna masa otopljenih tvari jednaka:

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{\Pi}. \quad (7-29)$$

Kako je  $m/V$  masena koncentracija  $\gamma$ , to je:

$$M = \frac{\gamma RT}{\Pi}. \quad (7-30)$$

No, kako ta metoda nema nikakvih prednosti (već obratno) pred metodom sniženja ledišta ili povišenja vrelišta, ona služi za određivanje relativnih molekulske masu samo u posebnim slučajevima, npr. kod tvari vrlo visokih molekulske masu (npr. proteini). Uostalom, sniženje ledišta i povišenje vrelišta razmjerno je osmotskom tlaku, jer su sve te tri veličine proporcionalne koncentraciji otopljenih tvari, odnosno tlaku pare otapala nad otopinom. Drugim riječima, sve te tri veličine povezane su Raoultovim zakonom. U dovoljno razrijeđenim otopinama ovisi tlak pare, povišenje vrelišta, sniženje ledišta i osmotski tlak otopina samo o relativnom broju molekula otapala i otopljenih tvari, a ne o vrsti molekula. Zato se ta svojstva otopina nazivaju *koligativnim svojstvima* (lat. colligare znači vezati sa).

Pojava osmoze vrlo je važna za funkcioniranje životinjskih i biljnih stanica, jer se njihove stijenke sastoje od približno polupropusnih opna, a sama stanica sadrži otopinu soli, šećera itd. Dodu li takve stanice u otopinu veće koncentracije nego što je u stanici, izlazi iz stanice voda i one se skvrča (tzv. *plazmoliza*). Obratno, stavimo li stanice u vodu, ona ulazi u njih i stanice mogu prsnuti. Otopine koje imaju isti osmotski tlak s otopinom stanice nazivamo *izosmotskim otopinama*. Otopine istog osmotskog tlaka nazivamo *izosmotskim otopinama*. Tako je, npr., otopina natrij-klorida masenog udjela 0,95% izotonička s otopinom krvnih tjelešaca. Zbog toga se takva »fiziološka otopina« može bez ikakve štete unijeti u krv.

## 7.2. OTOPINE ELEKTROLITA

**7.2.1. Elektroliti.** Već smo spomenuli da je jedna od glavnih karakteristika ionskih spojeva da njihove taljevine i vodene otopine vode električnu struju zbog prisutnosti slobodnih iona. Kod procesa otapanja soli u vodi spomenuli smo i mehanizam otapanja, odnosno oslobađanja iona iz kristalne rešetke.

Pojave provođenja električne struje kroz taljevine i vodene otopine soli otkrivene su početkom 19. stoljeća. Za to su osobito zasluzni engleski kemičari H. DAVY i M. FARADAY, kao i već više puta spomenuti J. J. BERZELIUS. Faraday je pretpostavio da se tek za vrijeme provođenja električne struje rastaljena, odnosno otopljeni tvar raspada na električki nabijene čestice, koje putuju prema elektrodama. Zbog toga ih je nazvao *ionima*, što u grčkom jeziku znači »oni koji putuju«. Negativno nabijene ionc, koji putuju prema pozitivnom polu – anodi, nazvao je *anionima*, a pozitivno nabijene ione, koji putuju prema negativno nabijenoj elektrodi – katodi, nazvao je *kationima*. Kako se pri provođenju električne struje kroz taljevine i otopine tvari kemijski raspada, to je taj proces nazvan *elektrolizom*. Zbog toga su i tvari koje provode električnu struju pomoću iona, kada su rastaljene ili otopljeni u vodi, nazvane *elektrolitima*, a sve ostale tvari koje ne provode električnu struju uz iste uvjete nazvane su *neelektrolitima*.

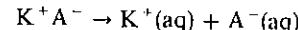
Međutim, kasnije je nađeno da otopine elektrolita provode ne samo istosmjernu već i izmjeničnu struju, a u tom slučaju ne dolazi do elektrolize. Dakle, ioni koji jedini mogu voditi električnu struju u otopini ne nastaju tek provođenjem struje već samim otapanjem elektrolita. U prilog tome govorila je i činjenica da otopine elektrolita pokazuju veće sniženje ledišta i površine vrelista, kao i veći osmotski tlak nego što odgovara njihovoj molekulskoj masi. Tako otopina KCl molaliteta 1 mol kg<sup>-1</sup> pokazuje sniženje ledišta od 3,27 K. Međutim, ako bi u otopini bile prisutne molekule KCl, ledište bi se moralo smanjiti za 1,86 K. Očito je, dakle, da se u otopini KCl nalazi više čestica, i to gotovo dvostruko toliko, jer je i sniženje ledišta gotovo dvostruko ( $3,27/1,86 = 1,75$ ). To je moguće samo ako se u otopini mjesto molekula KCl nalaze ioni K<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup>.

Na temelju tih činjenica postavio je 1887. švedski kemičar S. ARRHENIUS teoriju elektrolitske disocijacije: otapanjem u vodi elektroliti disociraju (raspadaju) na ione. Danas je ta teorija uzeta kao činjenica, jer je postojanje iona dokazano, kako znamo, strukturnom analizom čak u čvrstim kristalima. Dakle, otapanjem ionskog kristala mogu ući u otopinu samo njegovi ioni. Zbog velikog značenja teorije elektrolitske disocijacije za razvoj kemije dobio je Arrhenius 1903. Nobelovu nagradu za kemiju.

**7.2.2. Hidratacija i solvatacija.** Kazali smo da se soli otapaju u vodi zbog dipolnog karaktera molekula vode, jer se ove vežu na ione i tako ih stabiliziraju i oslobode iz kristalne rešetke. Stoga proces otapanja u vodi elektrolita općenite formule K<sup>+</sup>A<sup>-</sup> možemo shematski prikazati ovom jednadžbom:

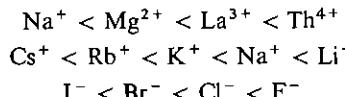


ili jednostavnije (v. str. 356):



Drugim riječima svaki ion je u vodenoj otopini obavljen slojem molekula vode koje su vezane za ion ion-dipolnom vezom, a i kovalentnom vezom. Taj proces vezanja vode na ione nazivamo hidratacijom. Svaki ion je u vodenoj otopini hidratiziran. Stupanj hidratacije, tj. jakost veze i broj vezanih molekula vode, zavisi, kako znamo, o veličini i naboju iona. Što je ion manji i njegov naboј veći, to je jače hidratiziran. Zbog toga su kationi jače hidratizirani od aniona. Dakle, hidratacija raste, npr. u nizu:

## 7.2. Otopine elektrolita



Ti nizovi porasta hidratacije utvrđeni su eksperimentalno određenim entalpijama hidratacije iona,  $\Delta_h H$  (v. str. 392). Entalpija hidratacije ili toplina hidratacije iona odgovara toplini koja se oslobodi ( $-\Delta_h H$ ) pri konstantnom tlaku hidratacijom jednog mola iona. Što je ion jače hidratiziran, to se više topline oslobodi procesom hidratacije. U tablici 7-III dane su entalpije hidratacije za neke ione. Vidimo da su navedeni nizovi porasta hidratacije u skladu s porastom oslobođene topline hidratacije. Entalpija hidratacije za ion naboja +1 jest oko -420 kJ/mol, za +2 oko -1 700 kJ/mol i za +3 oko -4 200 kJ/mol. Te vrijednosti se približno odnose kao  $(1^2 \cdot 420) : (2^2 \cdot 420) : (3^2 \cdot 420)$ . Znači da su topline hidratacije kationa razmjerne kvadratu naboja iona, što je u skladu s činjenicom da je prema Bornu oslobođena entalpija hidratacije razmjerna kvadratu naboja iona (v. str. 890).

Hidratacija može biti tako jaka da ioni pri ugradivanju u kristalnu rešetku ulaze u nju kao akvakompleksni ioni i tako nastaju hidrati. Tako se ugrađuju u kristalnu rešetku modre galice akvakompleksi ioni  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  i  $[(SO_4) \cdot (H_2O)]^{2-}$  te nastaje bakar(II)-sulfat-pentahidrat formule  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ .

Mnogi elektroliti otapaju se i u drugim tekućinama, a nastale otopine također vode električnu struju. Takva su otapala tekući amonijak, vodik-peroksid i fluorovodik, te neka organska otapala, kao metanol i etanol, glicerol, aceton, piridin itd. Sve su to polarne tekućine i pri otapanju elektrolita odigravaju se slični procesi onima pri otapanju u vodi, tj. vezanje molekula otapala na ione. Taj proces nazivamo solvatacijom (solvens = otapalo), a proizvode solvatacije solvatima.

Prema tome, ione koji nastaju disocijacijom elektrolita prilikom otapanja morali bismo prikazivati u hidratiziranom, odnosno solvatisiranom obliku. Međutim, iako to radi jednostavnosti ne radimo, ipak te procese moramo imati na umu kada govorimo o ionima u otopini.

**7.2.3. Jaki i slabiji elektroliti.** Kako ioni provode električnu struju u otopinama elektrolita, to električna provodnost,  $\alpha$  (SI-jedinica je  $S m^{-1}$ ; no češće se upotrebljava decimalna SI-jedinica  $S \text{cm}^{-1}$ ) elektrolita ovisi o vrsti iona, a proporcionalna je njihovoj koncentraciji. Da bismo mogli uspoređivati pojedine elektrolite ili ione s obzirom na sposobnost provođenja električne struje, definirana je molarna provodnost  $A$  za elektrolite, odnosno  $\lambda$  za ione, a to je provodnost ( $\alpha$ ) podijeljena koncentracijom ( $c$ ):

$$A = \frac{\alpha}{c}, \quad (7-31)$$

gdje je  $c$  koncentracija elektrolita, odnosno:

$$\lambda = \frac{\alpha}{c_i}, \quad (7-32)$$

gdje je  $c_i$  koncentracija iona. Prema tome je SI-jedinica molarne provodnosti  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ , odnosno decimalna SI-jedinica je  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Njemački fizičar F. KOHLRAUSCH našao je da na vodenju struje približno jednakost sudiđe svaki prisutni ion. Prema tome je molarna provodnost elektrolita jednaka zbroju molarnih provodnosti kationa ( $\lambda_K$ ) i aniona ( $\lambda_A$ ) uvezši u obzir i na koliko iona taj elektrolit disocira. Neka se elektrolit općenite formule  $K_k A_a$  disocira na ione prema jednadžbi:



onda je molarna provodnost elektrolita:

$$\Lambda(K_k A_a) = k \lambda(K^{+}) + a \lambda(A^{-}). \quad (7-33)$$

Tako je na primjer:

$$\Lambda(\text{NaCl}) = \lambda(\text{Na}^{+}) + \lambda(\text{Cl}^{-})$$

$$\Lambda(\text{MgCl}_2) = \lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2 \lambda(\text{Cl}^{-}).$$

itd. U tablici 7-IV dani su primjeri za ovisnost molarne provodnosti elektrolita o broju iona na koje on disocira.

**TABLICA 7-IV**  
*Molarne provodnosti ( $\Lambda$ ) elektrolita  
koja funkcija broja iona nastalih disocijacijom*

	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
2 iona: $\text{KCl}(c) \rightarrow \text{K}^{+} + \text{Cl}^{-}$	127
3 iona: $\text{BaCl}_2(c) \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{Cl}^{-}$	260
4 iona: $\text{AlCl}_3(c) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{Cl}^{-}$	413
5 iona: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](c) \rightarrow 4\text{K}^{+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	558

Vidimo da nam određivanje molarne provodnosti nekog elektrolita može poslužiti da odredimo broj ionskih vrsta u tom elektrolitu, tj. njegovu *ionsku konstituciju*. Posebno je to važno kod kompleksnih soli, gdje se ioni mogu nalaziti unutar kompleksnog iona (kao ligandi) ili izvan njega. Primjenu te tzv. *konduktometrijske metode* određivanja konstitucije kompleksnih soli vidimo na idućem primjeru. Pet platininskih kompleksa ima sastav i odgovarajuće molarne provodnosti otopina koncentracije  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ :

Sastav kompleksa	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	260
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$	116
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	0
$\text{KPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3$	103
$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	267

Usporedimo li te vrijednosti  $\Lambda$  s vrijednostima u tablici 7-IV navedenih poznatih elektrolita, možemo lako zaključiti da:

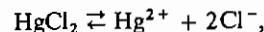
## 7.2. Otopine elektrolita

prvi kompleks disocira u vodi na tri ione, te mu je formula  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ; drugi kompleks disocira na dva ione, te mu je formula  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ; treći kompleks uopće ne disocira na ione, pa je formula molekule  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ;

četvrti kompleks disocira na dva ione, te mu je formula  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ; peti kompleks disocira na tri ione, pa mu je formula  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ .

Iz molarne provodnosti elektrolita možemo pomoću Kohlrauschove jednadžbe (7-33) odrediti i *molarne ionske provodnosti*. Iz veličine tih ionskih provodnosti možemo zaključiti i na *veličinu iona* u otopini. Naime, sigurno je da je provodnost iona to veća što je ion manji, jer je u tom slučaju manji i otpor molekula vode putovanju iona. Veličina iona u otopini ovisi, pak, o hidrataciji, odnosno općenito o solvataciji iona. Kako veličinu »golog« iona možemo dobiti iz strukturne analize kristalne rešetke dotičnog elektrolita, to onda iz veličine hidratiziranog iona i slobodnog iona možemo odrediti *stupanj hidratacije*. Otpor molekula otapala putovanju iona ovisi o *viskoznosti* otapala, pa električna provodnost iona ovisi o viskoznosti medija.

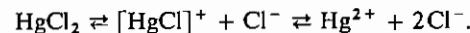
Molarne provodnosti otopina većine elektrolita kreću se u vrijednostima navedenim u spomenutim primjerima. Međutim, ima elektrolita kojih su molarne provodnosti otopina mnogo manje. Takve su otopine živa(II)-klorida,  $\text{HgCl}_2$  i živa(II)-cijanida,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Qčito je da je koncentracija iona  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$ , odnosno  $\text{CN}^-$ , u tim otopinama mnogo manja kod iste koncentracije soli. Dakle, takvi elektroliti, za razliku od ostalih elektrolita, nisu u vodenim otopinama potpuno disocirani na ione, već se u otopinama nalaze i njihove molekule. Tako u otopinama živa(II)-klorida postoje molekule  $\text{HgCl}_2$  i ioni  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  u *dinamičkoj ravnoteži disocijacije*:



koja je jako pomaknuta nalijevo, tj. tek je malen dio molekula  $\text{HgCl}_2$  disociran. Štoviše, ta disocijacija ne ide jedino do stvaranja iona  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$ , već nastaju i ioni  $[\text{HgCl}]^+$ :



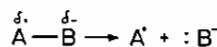
tako da u otopini zapravo imamo ovu dinamičku ravnotežu između molekula i iona:



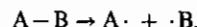
Zbog toga razlikujemo dvije vrste elektrolita. Elektrolite koji u vodenim otopinama potpuno disociraju na svoje ione, tj. kojih vodene otopine dobro provode električnu struju, nazivamo *jakin elektrolitima*. Obratno, pak, elektrolite koji u vodenim otopinama samo djelomično disociraju na ione koji su u ravnoteži s molekulama, tj. kojih vodene otopine kod iste koncentracije slabo provode električnu struju, nazivamo *slabim elektrolitima*. No, odmah moramo naglasiti da ta podjela na jake i slabe elektrolite ovisi i o *otapalu*. Tako neki slabi elektrolit s obzirom na vodenu otopinu ne mora biti i slab elektrolit s obzirom na neko drugo otapalo. Zbog toga je predloženo (J. O'M. BOCKRIS) da se slabi elektroliti nazivaju *potencijalnim elektrolitima*, a jaki elektroliti *pravim elektrolitima* ako grade ionsku rešetku, odnosno potencijalnim, ako tek pod utjecajem otapala postaju jaki elektroliti.

Općenito možemo kazati da su pravi (ili jaki) elektroliti takvi spojevi koji sadrže stabilnu ionsku vezu, koja ne može prieći u kovalentnu vezu. Zbog toga oni sadrže ione u čvrstom i u otopljenom stanju. Prema tome, pravi su elektroliti svih tipičnih ionskih spojeva, dakle većina soli. Međutim, soli koje sadrže katione i anione s visokim nabojem (npr.  $MgSO_4$ ) jesu slabi elektroliti jer je disocijacija nepotpuna zbog asocijacije kationa i aniona, koja je posljedica električnih privlačnih sila među ionima (v. str. 417).

Potencijalni (ili slabiji) elektroliti jesu spojevi koji sadrže kovalentnu vezu sa parcijalnim ionskim karakterom, koji omogućuje stanovit stupanj disocijacije spoja pri otapanju. Zbog toga otopine potencijalnih elektrolita sadrže i kovalentne i ionski oblik u dinamičkoj ravnoteži. Što je veći ionski karakter kovalentne veze između stanovitih atoma u molekuli, to lakše dolazi na tom mjestu utjecajem molekula otapala do *heterolitičkog cijepanja veze*, tj. do disocijacije na ione, odnosno to je elektrolit jači i obratno. Heterolitičko cijepanje veze polarnog kartera možemo prikazati ovako:



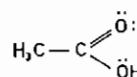
tj. podijeljeni elektronski par veze prelazi njezinim cijepanjem atomu veće elektro-negativnosti te nastaju kation i anion. Ako je veza znatno ili posve kovalentnog karaktera, onda može doći do *homolitičkoga cijepanja veze*:



tj. nastaju kenijski radikali (v. str. 197).

Tako se kristali živa(II)-klorida sastoje od molekula :Cl—Hg—Cl:. Kako je udio ionskog karaktera veze Hg—Cl oko 30%, to utjecajem dipolnih molekula vode dolazi do njegina heterolitičkog cijepanja. No, heterolitičko cijepanje je samo djelomično (dinamički promatrano), jer je utjecaj kovalentnog karaktera veze jači. Zbog toga je živa(II)-klorid slab elektrolit.

Od ostalih kovalentnih spojeva, kojih vodene otopine slabo vode struju, tj. koji u vodenoj otopini *slabo disociraju*, valja spomenuti: vodik-sulfid (sumporovodik),  $H_2S$ ; vodik-cijanid (cijanovodik) HCN; bor-hidroksid (boratna kiselina),  $B(OH)_3$ ; octena kiselina,  $CH_3COOH$  ili

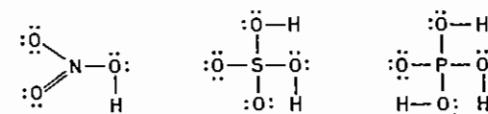


### amonijak $\text{NH}_3$ itd.

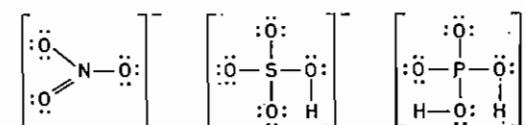
No, ima i kovalentnih spojeva koji su u vodenim otopinama umjereni i samo disociirani. Tako je u vodenoj otopini *umjereni disociiran* fosfatna kiselina,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , a *disociiran* vodik-klorid (klorovodik),  $\text{HCl}$ , nitratna kiselina,  $\text{HNO}_3$  i sulfatna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 7.2. Otonine elektrolita

**7.2.4. Disocijacija kovalentnih spojeva.** Pitanje je sada kako su disocirane na ione u vodenim otopinama kompleksne molekule i o čemu ovisi jakost disocijacije. Kao što smo već spomenuli, heterolitički se cijepa u molekulima ona veza koja ima najviše polarni karakter, tj. veza između atoma koji se najviše razlikuju u elektro-negativnosti. Dakle, u molekulama

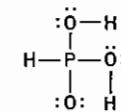


heterolitički se cijepa veza O-H, a ne veze N-O, S-O i P-O. Time nastaju uz proton,  $H^+$ , ovi ioni:



Vidimo da kod posljednja dva iona još uvijek postoji veza O–H. Kako je, međutim, molekula već negativno nabijena, to je mogućnost otcjepljenja pozitivno nabijenog H<sup>+</sup>, tj. heterolitičko cijepanje dalnjih vezu O–H, sve manja. Dakle, u vodenoj otopini H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracija dihidrogenfosfat-iona, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, znatno je veća od koncentracije hidrogenfosfat-iona, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a koncentracija fosfat-iona, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, vrlo je mala.

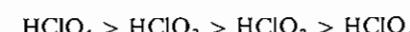
U molekuli fosfatne kiseline,  $H_3PO_4$ :



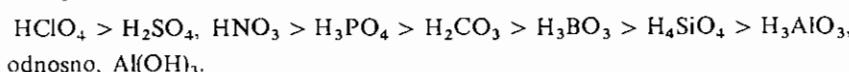
dolazi opet u vodenoj otopini do heterolitičkog cijepanja samo najpolarnije veze O–H, ali ne i manje polarne veze P–H. Zato se u otopinama  $H_3PO_3$  nalaze ionii  $H_2PO_4^-$  i  $HPO_4^{2-}$ .

*Stupanj disocijacije*, odnosno *jakost kiseline* ovisi o jakosti veze O–H. Što je ta veza slabija, kiselina je jača. Jakost veze ovisi o gustoći elektronskog oblaka oko kisikova atoma s kojim je povezan vodikov atom.

Gustoća elektronskog oblaka oko skupine O—H, a time i jakost veze s vodikom, to je manja, što je centralni atom veće elektrownegativnosti i što je na njega više vezano ostalih »slobodnih« jako elektrownegativnih atoma kisika, pa je prema njima više koncentriran elektronski oblak molekule. Zato jakost kiseline opada u nizu:

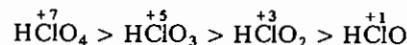


• nadalje u nizu

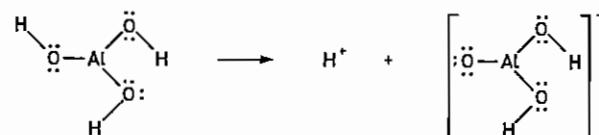


Sa stajališta teorije rezonancije možemo protumačiti jakost kiseline s obzirom na broj koordiniranih kisikovih atoma i ovako. Ako je na centralni atom molekule vezano više kisikovih atoma, privlačna sila između protona i kisikovih atoma podijeljena je na sve kisikove atome i time je veza O—H to slabija što je prisutan veći broj kisikovih atoma.

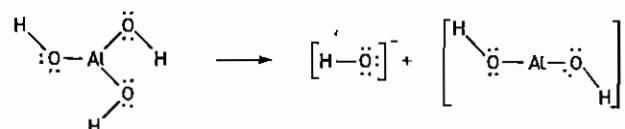
Nadalje, ovisnost jakosti disocijacije molekule kiselina o broju koordiniranih kisikovih atoma možemo protumačiti i na sljedeći način. Što je broj koordiniranih kisikovih atoma veći, to je veći oksidacijski broj, odnosno pozitivni naboј centralnog atoma. Što je pak pozitivni naboј centralnog atoma veći, to je veća i odbojna sila između njega i pozitivno nabijenog protona, te se proton lakše otcepljuje od molekule:



Ako je elektronegativnost centralnog atoma još manja nego u navedenim slučajevima, može biti veza između centralnog atoma i kisikova atoma približno iste polarnosti kao i veza O—H. U tom slučaju mogu se heterolitički cijepati uz određene uvjete sad jedna a sad druga veza, te nastaju, npr. ioni:

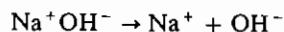


ili:



Spojeve koji ovako disociiraju nazivamo *amfoternim elektrolitima* (amfoteran = obostran).

Konačno kod metalnih atoma vrlo malene elektronegativnosti može se heterolitički cijepati samo veza između metalnog atoma i kisika skupine O—H, tako da spoj disociira na metalni ion i hidroksid-ion, npr.:



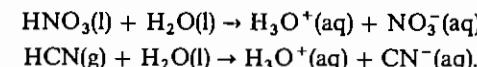
Općenito možemo kazati: kada je elektronegativnost centralnog atoma molekule veća od 1,7, oslobada se disocijacijom proton, dok kod manje elektronegativnosti od 1,7 nastaje disocijacijom ion OH<sup>-</sup>.

**7.2.5. Kiseline i baze.** Heterolitičko cijepanje veze koja sadrži vodikov atom omogućeno je u vodenim otopinama vezanjem nastalog protona H<sup>+</sup>, u stabilan *oksonijev ion*, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ili hidronijev ion):



## 7.2. Otopine elektrolita

Naime, proton, H<sup>+</sup>, tako je nestabilan da ne može postojati sam kao takav u mediju koji mu omogućuje da se stabilizira vezanjem na slobodni elektronski par njegovih molekula. Dakle, proces disocijacije gornjih molekula u vodenim otopinama možemo prikazati, npr., jednadžbama:



Takve spojeve, koji kod disocijacije u vodenim otopinama daju oksonijev ion, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, nazivamo *kiselinama* (S. Arrhenius). Naime, vodene otopine tih spojeva pokazuju *kiselu reakciju*, tj. imaju kiseli okus i mijenjaju boju nekih organskih bojila, tzv. *indikatora*. Takav, jedan od mnogobrojnih indikatora koji indicira (pokazuje) prisutnost oksonijeva iona u otopini, jest lakmus. On u kiseloj otopini mijenja modru boju u crvenu.

Već prema tome jesu li kiseline u vodenim otopinama jako ili slabo disocijane, razlikujemo jake i slabe kiseline. Dakle, *jake kiseline* jesu: perkloratna kiselina, HClO<sub>4</sub>; nitratna kiselina, HNO<sub>3</sub>; klorovodična ili kloridna kiselina, HCl; sulfatna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> itd. *Slabe kiseline* jesu: fosfatna kiselina, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; sulfitna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; fluorovodična ili fluoridna kiselina, HF (zbog vodikove veze među molekulama); oksalna, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; oetena ili etanska kiselina, CH<sub>3</sub>COOH itd. *Vrlo slabe kiseline* jesu: sumporovodična ili sulfidna kiselina, H<sub>2</sub>S; eijanovodična ili cijanidna kiselina, HCN; boratna kiselina, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> i mnoge druge kiseline.

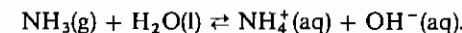
Spojeve koji disocijacijom u vodenim otopinama daju hidroksid-ion, OH<sup>-</sup>, nazivamo *bazama* (S. Arrhenius). Njihove otopine pokazuju *lužnatu reakciju*, tj. imaju lužnat okus i mijenjaju crvenu boju lakmusa u modru. Zbog lužnate reakcije nazivamo takve otopine baza *lužinama*. Baze su, dakle, svi metalni hidroksidi, jer u vodi disociiraju na metalni ion i hidroksid-ion, npr.:



Disocijacija metalnog hidroksida s više hidroksid-iona obavlja se postupno (analogni protonu kod kiselina), tako da u vodenim otopinama postoji dinamička ravnoteža između više iona, npr.:



Kako je disocijacija svakog dalnjeg negativno nabijenog hidroksid-iona, sa sve više pozitivno nabijenog iona, sve manje moguća, to su takvi metalni hidroksidi *slabe baze*, za razliku od hidroksida alkalijskih metala (NaOH i KOH) i zemnoalkalijskih metala (Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> i Ba(OH)<sub>2</sub>), koji su *jake baze*. Slabim bazama pripada i amonijak, koji u vodenoj otopini veže proton molekule vode i oslobađa hidroksid-ion:



*Amfoterni elektroliti* daju u vodenim otopinama i ione H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> i ione OH<sup>-</sup>, kao već spomenuti aluminij-hidroksid, Al(OH)<sub>3</sub>, zatim cink-hidroksid, Zn(OH)<sub>2</sub>, kositar-hidroksid, Sn(OH)<sub>2</sub>, olovo-hidroksid, Pb(OH)<sub>2</sub> itd., dakle svi hidroksidi elemenata kojih je elektronegativnost oko 1,7, te mogu biti i kiselina i baza.

I voda vrlo slabo vodi električnu struju, jer je tek vrlo slabo disocirana na oksonijev ion i hidroksid-ion:

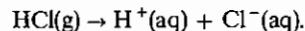


Prema tome, voda je amfoterog karaktera. Koncentracije iona  $\text{H}_3\text{O}^+$  i iona  $\text{OH}^-$  u čistoj vodi jednake su i iznose samo  $10^{-7}$  mol dm $^{-3}$ . Zbog toga voda ne reagira ni kiselo ni lužnato i kažemo da je *neutralna* ili da »reagira neutralno«.

Iako je svaki ion u vodenoj otopini hidratiziran, ipak često takve ione prikazujemo kao nehidratizirane, pa čak i oksonijev ion. Dakle, umjesto da disocijaciju vodik-klorida u vodenim otopinama prikažemo jednadžbom

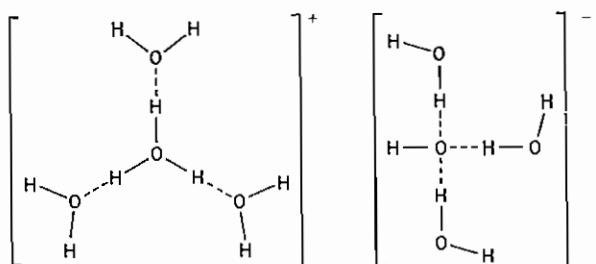


možemo tu jednadžbu jednostavno pisati i ovako:



No, ako je posrijedi reakcija u vodenoj otopini, uvijek ćemo imati na umu da u jednadžbi predstavlja  $\text{H}^+$  hidratizirani oksonijev ion, a ne proton. Zato se pod *vodikovim ionom* u vodenim otopinama razumijeva ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a ne proton,  $\text{H}^+$ .

Iz mjerjenja električne provodnosti otopina kiselina i baza moglo se zaključiti da *hidratizirani oksonijev ion* ima sastav  $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  ili  $\text{H}_3\text{O}_4^+$ , a *hidratizirani hidroksid-ion*  $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  ili  $\text{H}_3\text{O}_4^-$ . Molekule  $\text{H}_2\text{O}$  vezane su na ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , odnosno  $\text{OH}^-$  vodikovim vezama:



**7.2.6. Aktivitet iona.** Kazali smo da Raoultov zakon, a odатле i van't Hoffova jednadžba za osmotski tlak, kao i izrazi za sniženje ledišta i povišenje vrelista, vrijede samo za razrijedene otopine (razrijedenje od  $0,1$  mol dm $^{-3}$ ). Drugim riječima, samo u razrijedjenim otopinama vladaju se molekule otopljene tvari kao molekule idealnog plina, između kojih ne postoje privlačne sile. Zbog toga takve otopine, za koje vrijedi Raoultov zakon, nazivamo *idealnim otopinama*. Dakle, iz odstupanja od Raoultova zakona možemo zaključiti o jakosti intermolekulskih sila otopljene tvari, odnosno kako se te sile mijenjaju s promjenom koncentracije.

Osobito velika odstupanja od Raoultova zakona opažaju se kod otopina elektrolita. Otopine jakih elektrolita molaliteta čak  $10^{-3}$  mol kg $^{-1}$  pokazuju manje

## 7.2. Otopine elektrolita

molalno sniženje ledišta nego što odgovara broju iona koji nastaju disocijacijom. Tako je molalno sniženje ledišta ( $\Delta T/b$ ) otopinā kalij-klorida raznih molaliteta:

molalitet/mol kg $^{-1}$	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
$\frac{\Delta T/\text{K}}{b/\text{mol kg}^{-1}}$	3,27	3,45	3,61	3,70

Kako se KCl disocira na 2 iona ( $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$ ), to bi molalno sniženje ledišta moralo biti  $2 \times 1,86 \text{ K} = 3,72 \text{ K} \approx 3,72^\circ\text{C}$ .

Odnos između izmjerenoj molalnog sniženja ledišta ili povišenja vrelista ( $\Delta T/b$ ) i molalne konstante dotičnog otapala ( $K_b$ ) nazivamo *van't Hoffovim faktorom* i označujemo ga slovom  $i$ :

$$i = \frac{\Delta T}{b \cdot K_b} \quad (7-34)$$

Za spomenute vodene otopine KCl je faktor  $i$  jednak: 1,75, 1,85, 1,93 i 1,98. Vidimo da faktor  $i$  s razrjedenjem otopine raste i kod molaliteta manjih od  $10^{-3}$  mol kg $^{-1}$  približuje se teorijskoj vrijednosti 2. Kod elektrolita koji disociraju na ione s većim nabojem (npr.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  itd.) taj je granični molalitet još niži, odnosno faktor  $i$  poprima teorijsku vrijednost tek kod beskonačno razrijedjenih otopina.

Takvo vladanje otopina jakih elektrolita pokušavalo se najprije tumačiti djelomičnom disocijacijom, koja raste s razrjedenjem otopine. Tako bi u otopini KCl molaliteta 1 mol kg $^{-1}$  ( $i = 1,75$ ) morao brojevni udio  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  biti 87,5% ( $1,75/2 = 0,875$ ), a nedisociriranih molekula KCl 12,5%. No, takvo tumačenje već su zabacili Arrhenius i van't Hoff a pogotovo kada je 1904. A. A. NOYES našao da su jaki elektroliti u razrijedjenim otopinama potpuno disocirani, i kada je 1912. M. VON LAUE otkrio da se ioni nalaze čak u kristalima jakih elektrolita.

Do spomenutih odstupanja u otopinama elektrolita dolazi zbog Coulombovih privlačnih sila između iona, koje smanjuju slobodu njihova gibanja (neidealna otopina). Te su privlačne sile, kako znamo, to jače što su naboji iona veći i njihova međusobna udaljenost manja. Kako se udaljenost iona u otopini smanjuje s povećanjem njihova broja u jedinici volumena, tj. s povećanjem koncentracije elektrolita, to je očito da interionske privlačne sile rastu s povećanjem koncentracije otopljenog elektrolita. Dakle, privlačne sile između iona u otopini rastu s povećanjem naboja iona i s povećanjem njihove koncentracije. Zbog toga i povećanje tih faktora povlačava odstupanje otopina elektrolita od idealnih otopina. Takve otopine elektrolita pokazuju onda manje sniženje tlaka pare otapala iznad otopine, manje molalno sniženje ledišta odnosno povišenje vrelista, manji osmotski tlak i konačno manju molarnu provodnost. Drugim riječima, otopine elektrolita su manje »aktivne«. Zbog toga je G. N. LEWIS već 1907. uveo pojam *aktivitet* ili *aktivnosti* mjesto koncentracije. Aktivitet neke tvari jednak je njezinoj koncentraciji tek u idealnim otopinama, tj. kada ne postoji privlačne sile između molekula, odnosno iona. U svim drugim otopinama aktivitet tvari manji je od njezine koncentracije. Dakle, aktivitet dobijemo kada koncentraciju pomnožimo brojem manjim od 1. Taj broj nazivamo *koeficijentom aktiviteta*.

Kako se sastav otopine kvantitativno izražava različitim veličinama (koncentracijom, molalnošću, množinskim udjelom), postoje i različito definirani aktiviteti. Najčešće se upotrebljava *relativni aktivitet* ili *aktivitet temeljen* ili na koncentraciji

( $a_c$ ) ili na molalnosti ( $a_b$ ). Relativni aktivitet je veličina koja govori koliko je puta neka otopina aktivnija od istovrsne (ista tvar i isto otapalo) referentne otopine. Ta je prepostavljena referentna otopina idealna i pri odabranoj *standardnoj koncentraciji* ( $c^\ominus$ ) odnosno *standardnoj molalnosti* ( $b^\ominus$ ). Prema tome, relativni aktivitet tvari (jedinke) B temeljen na koncentraciji definiran je jednadžbom:

$$a_c(B) = y_B \cdot c_B / c^\ominus, \quad (7-35)$$

gdje je  $y_B$  koeficijent aktiviteta i  $c_B$  je koncentracija tvari (jedinke) B. Kako se gotovo uvijek odabire vrijednost  $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , to je *aktivitet*:

$$a_c(B) = y_B \cdot c_B / \text{mol dm}^{-3}. \quad (7-36)$$

Prema tome su  $a_c$  i  $y_B$  bezdimenzijske veličine, tj. njihova se vrijednost izražava brojem i jedinicu od  $a_c$  i  $y_B$  je broj 1. Aktivitet čiste tekućine i čvrste tvari je 1. Analogno je *aktivitet* temeljen na molalnosti dan jednadžbom:

$$a_b(B) = y_B \cdot b_B / \text{mol kg}^{-1}, \quad (7-37)$$

gdje je  $y_B$  koeficijent aktiviteta i  $b_B$  je molalnost tvari (jedinke) B.

Kako u otopini elektrolita postoje ioni, to je aktivitet svakog od iona jednak:

$$a_i = y_i \cdot c_i / \text{mol dm}^{-3}, \quad (7-38)$$

gdje nam indeks  $i$  označuje ionsku vrstu. Znamo li, dakle, *koeficijent aktiviteta iona* za konkretni slučaj, možemo iz koncentracije iona izračunati njegov aktivitet, tj. onu veličinu koju moramo uvrstiti umjesto koncentracije u sve jednadžbe koje se odnose na neidealne otopine.

Iz onog što smo naveli izlazi da koeficijent aktiviteta iona opada s porastom naboja iona i njegove koncentracije. Nalaze li se u otopini i drugi elektroliti, onda i oni djeluju privlačnim silama na promatrani ion i tako smanjuju njegov koeficijent aktiviteta. Znači, koeficijent aktiviteta nekog iona opada s porastom koncentracije i naboja svih prisutnih iona u otopini.

Koeficijente aktiviteta iona možemo eksperimentalno izmjeriti raznim metodama. Tako je nađeno da su koeficijenti aktiviteta monovalentnih iona nekoga pravog elektrolita (npr.  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  itd.) približno 0,80 u otopinama koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , 0,90 u otopinama koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  i 0,96 u otopinama koncentracije  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ . No u otopinama divalentnih iona (npr.  $\text{ZnSO}_4$ ) mnogo su niži: 0,15, 0,39 i 0,73 u otopinama navedenih koncentracija.

P. DEBYE i E. HÜCKEL uspjeli su i teorijski izvesti jednadžbe koje daju odnos između koeficijenta aktiviteta iona, njegova naboja i *ionske jakosti*. Za vodene otopine pravih elektrolita koncentracije manje od  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  vrijedi:

$$\log y_i = -0,5 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2} z_i^2 \sqrt{I_c} \quad (t = 25^\circ\text{C}), \quad (7-39)$$

gdje je  $z_i$  naboј odgovarajućeg iona tog elektrolita, a  $I_c$  je ionska jakost. Analogno vrijedi za koeficijent aktiviteta elektrolita B jednadžba:

$$\log y_B = -0,5 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2} z_+ z_- \sqrt{I_c}, \quad (7-40)$$

gdje je  $z_+$  naboј iona elektrolita B. *Ionska jakost* je dana jednadžbom:

$$I_c = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots), \quad (7-41)$$

## 7.2. Otopine elektrolita

gdje  $c$  označuje koncentraciju a  $z$  naboј svake pojedine vrste iona u otopini. SI-jedinica ionske jakosti je  $\text{mol m}^{-3}$ , a često se upotrebljava decimalna SI-jedinica  $\text{mol dm}^{-3}$ .

Kod otopina veće koncentracije od  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  više ne vrijedi jednostavna jednadžba (7-39), već komplikiraniji izrazi koji sadrže međuionsku udaljenost, dielektričnu konstantu otapala i temperaturu. Naime, što je koncentracija elektrolita veća, ioni su bliže jedan drugom pa dolazi do izražaja i njihova veličina. Osim toga, zbog smanjene međuionske udaljenosti porast međuionske privlačne sile toliko da prema N. BJERRUMU (1926) nastaju *ionski parovi*. To nisu molekule, već čestice koje se sastoje iz suprotno nabijenih iona, koji se drže zajedno Coulombovim privlačnim silama. Prema tome, ionski parovi se vladaju kao neutralne čestice i zbog toga ne pridonose vodljivosti otopine elektrolita. Znači u otopinama pravih elektrolita postoje slobodni ioni i ionski parovi, a u otopinama slabih elektrolita uz ove još i nedisociранe molekule. Stupanj nastajanja ionskih parova ovisi, naravno, o koncentraciji elektrolita, naboјu iona i dielektričnoj konstanti (sposobnosti razdvajanja suprotno nabijenih iona) otapala. S porastom koncentracije elektrolita smanjuje se međuionska udaljenost i time raste mogućnost nastajanja ionskih parova. S porastom naboјa iona rastu međuionske privlačne sile, što također pogoduje stvaranju ionskih parova. Konačno, što je *dielektrična konstanta* otapala manja, to je sposobnost odvajanja suprotno nabijenih iona manja i time je veća vjerojatnost da će nastati ionski parovi. Sva ta tri utjecaja na stupanj nastajanja ionskih parova eksperimentalno su potvrđena mjerjenjem električne provodnosti otopina elektrolita. Molarna provodnost opada s porastom koncentracije elektrolita, s porastom naboјa iona elektrolita i s opadanjem dielektrične konstante otapala. Međutim, kod velikih koncentracija elektrolita ona ponovno raste s porastom koncentracije. Uzrok toj pojavi je stvaranje *trostrukih iona* (R. M. FUOSS-i C. A. KRAUS, 1933), kao  $[\text{Na}^+ \text{Cl}^- \text{Na}^+]^+$  ili  $[\text{Cl}^- \text{Na}^+ \text{Cl}^-]^-$ . Kako su trostruki ioni nabijeni čestice, to s porastom njihove koncentracije raste provodnost otopine elektrolita. Koncentracija trostrukih iona mora, naravno, također rasti s porastom koncentracije elektrolita, s porastom naboјa iona i s opadanjem dielektrične konstante otapala.

## 7.3. PRIMJERI I ZADACI

### Primjer 1.

Izračunajte množinski (količinski) ili molni udio sulfatne kiseline u vodenoj otopini koncentracije  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15,5 \text{ mol dm}^{-3}$  ako je njczina gustoća  $\rho = 1,760 \text{ g cm}^{-3}$ .

### Rješenje:

Tražimo omjer između množine sulfatne kiseline i ukupne množine svih komponenata, tj. sulfatne kiseline i vode (jedn. 7-6). Odnos mase i množine tvari dat je jedn. (4-3) a koncentracije i množine tvari jedn. (7-10). Odatle je za volumen otopine  $V = 1 \text{ dm}^3$ :

$$x(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V = 15,5 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1 \text{ dm}^3 = 15,5 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 m(H_2O) &= m(\text{otop.}) - m(H_2SO_4) \\
 m(H_2SO_4) &= n(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) \\
 m(H_2SO_4) &= 15,5 \text{ mol} \cdot 98,1 \text{ g mol}^{-1} = 1521 \text{ g} \\
 m(\text{otop.}) &= V \cdot \rho = 1 \text{ dm}^3 \cdot 1000 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3} \cdot 1,760 \text{ g cm}^{-3} = 1760 \text{ g} \\
 m(H_2O) &= 1760 \text{ g} - 1521 \text{ g} = 239 \text{ g} \\
 n(H_2O) &= \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{239 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 13,3 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Odatle je:

$$x(H_2SO_4) = \frac{15,5 \text{ mol}}{15,5 \text{ mol} + 13,3 \text{ mol}} = 0,54 = 54\%.$$

### Primjer 2.

Masena koncentracija otopine amonij-sulfata,  $(NH_4)_2SO_4$ , je  $105,7 \text{ g dm}^{-3}$ . Gustoća te otopine je  $\rho = 1050 \text{ kg m}^{-3}$ .

Izračunajte: a) množinsku koncentraciju otopljenih tvari, b) molalitet otopljene tvari.

Rješenje:

$$\begin{aligned}
 \text{a)} \quad m((NH_4)_2SO_4) &= 105,7 \text{ g} \\
 M((NH_4)_2SO_4) &= 132,1 \text{ g mol}^{-1} \\
 V(\text{otop.}) &= 1 \text{ dm}^3.
 \end{aligned}$$

S obzirom na jednadžbu (4-3) i (7-10) je:

$$\begin{aligned}
 n((NH_4)_2SO_4) &= \frac{m((NH_4)_2SO_4)}{M((NH_4)_2SO_4)} \\
 c((NH_4)_2SO_4) &= \frac{n((NH_4)_2SO_4)}{V(\text{otop.})} \\
 c((NH_4)_2SO_4) &= \frac{\frac{m((NH_4)_2SO_4)}{M((NH_4)_2SO_4)}}{V(\text{otop.})} \\
 c((NH_4)_2SO_4) &= \frac{105,7 \text{ g}}{132,1 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ dm}^3} = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

$$\text{b)} \quad \rho = 1050 \text{ kg m}^{-3} = 1050 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned}
 m(\text{otop.}) &= V \cdot \rho = 1 \text{ dm}^3 \cdot 1050 \text{ g dm}^{-3} = 1050 \text{ g} \\
 m(H_2O) &= m(\text{otop.}) - m((NH_4)_2SO_4) \\
 m(H_2O) &= 1050 \text{ g} - 105,7 \text{ g} = 944,3 \text{ g}
 \end{aligned}$$

S obzirom na jednadžbu (7-14) je:

$$b((NH_4)_2SO_4) = \frac{n((NH_4)_2SO_4)}{m(H_2O)}$$

Kako je:

$$n((NH_4)_2SO_4) = \frac{105,7 \text{ g}}{132,1 \text{ g mol}^{-1}} = 0,8 \text{ mol}$$

### 7.3. Primjeri i zadaci

to je:

$$b((NH_4)_2SO_4) = \frac{0,8 \text{ mol}}{0,9443 \text{ kg}} = 0,85 \text{ mol kg}^{-1}.$$

### Primjer 3.

Maseni udio otopine HCl je  $w(HCl) = 32,1\%$ . Gustoća te otopine je  $\rho = 1,160 \text{ g cm}^{-3}$ . Izračunajte množinsku koncentraciju HCl u otopini.

Rješenje:

S obzirom na jedn. (7-5) je:

$$\begin{aligned}
 w(HCl) &= \frac{m(HCl)}{m(HCl) + m(H_2O)} \\
 m(HCl) &= w(HCl) \cdot [m(HCl) + m(H_2O)].
 \end{aligned}$$

Za volumen otopine  $1 \text{ dm}^3$  je:

$$\begin{aligned}
 m(HCl) + m(H_2O) &= V(\text{otop.}) \cdot \rho = 1000 \text{ cm}^3 \cdot 1,160 \text{ g cm}^{-3} = 1160 \text{ g}, \\
 m(HCl) &= 0,321 \cdot 1160 \text{ g} = 372,36 \text{ g}
 \end{aligned}$$

S obzirom na jednadžbe (7-10) i (4-3) je:

$$\begin{aligned}
 c(HCl) &= \frac{m(HCl)}{V(\text{otop.})} = \frac{\frac{m(HCl)}{M(HCl)}}{V(\text{otop.})} \\
 c(HCl) &= \frac{\frac{372,36 \text{ g}}{36,5 \text{ g mol}^{-1}}}{1 \text{ dm}^3} = 10,2 \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

### Primjer 4.

Izračunajte maseni udio natrij-nitrita u otopini množinske koncentracije  $c(NaNO_3) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  ako je gustoća otopine,  $\rho = 1,050 \text{ g cm}^{-3}$ .

Rješenje:

Premda jedn. (7-5) je:

$$w(NaNO_3) = \frac{m(NaNO_3)}{m(\text{otop.})}$$

S obzirom na jedn. (7-5) i (4-3) je za volumen otopine  $V = 1 \text{ dm}^3$ :

$$\begin{aligned}
 m(NaNO_3) &= c(NaNO_3) \cdot V = 1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ mol} \\
 m(NaNO_3) &= n(NaNO_3) \cdot M(NaNO_3) \\
 m(NaNO_3) &= 1 \text{ mol} \cdot 85 \text{ g mol}^{-1} = 85 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Kako je:

$$m(\text{otop.}) = V \cdot \rho = 1000 \text{ cm}^3 \cdot 1,050 \text{ g cm}^{-3} = 1050 \text{ g},$$

to je:

$$w(NaNO_3) = \frac{85 \text{ g}}{1050 \text{ g}} = 0,08 = 8\%.$$

**Zadaci**

- 7.3.1. Maseni udio otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$ . Gustoća te otopine je  $\rho = 1,138 \text{ g cm}^{-3}$ . Izračunajte: a) množinski udio otopljene tvari, b) množinsku koncentraciju otopljene tvari.
- 7.3.2. Koliki je množinski udio otopljene tvari a koliki otapala ako se 175,5 g natrij-klorida otopi u 846 g vode?
- 7.3.3. Množinska koncentracija otopine kalij-hidroksida je  $c(\text{KOH}) = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ , a gustoća otopine je  $\rho = 1,048 \text{ kg dm}^{-3}$ . Izračunajte: a) masenu koncentraciju otopljene tvari, b) molalitet otopljene tvari.
- 7.3.4. Kolika je množinska koncentracija otopljene tvari ako otopina sadrži 53 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u 549 g otopine. Gustoća otopine je  $\rho = 1,098 \text{ kg dm}^{-3}$ .

*Rješenja:*

7.3.1. a)  $x(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,044$ , b)  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,32 \text{ mol dm}^{-3}$ .

7.3.2.  $x(\text{NaCl}) = 0,06$ ,  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,94$ .

7.3.3. a)  $\gamma(\text{KOH}) = 70,1 \text{ kg m}^{-3}$ , b)  $b(\text{KOH}) = 1,28 \text{ mol kg}^{-1}$ .

7.3.4.  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

8

## KEMIJSKE REAKCIJE

### 8.1. VRSTE KEMIJSKIH REAKCIJA

Sve kemijske reakcije anorganske kemije mogu se svrstati u ove tri skupine:

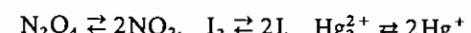
1. Pri kemijskoj reakciji mijenja se oksidacijski broj reaktanata. To su tzv. redoks-reakcije.

2. Pri kemijskoj reakciji mijenjaju se ligandi, odnosno koordinacijski broj reaktanata. To su kompleksne reakcije, koje možemo dalje podijeliti na:

(a) reakcije nastajanja i raspadanja kompleksa i izmjene liganda (reakcije supstitucije); to su kompleksne reakcije u užem smislu;

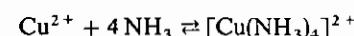
(b) reakcije, kod kojih dolazi do prijenosa protona, tzv. protolitičke reakcije;  
(c) reakcije taloženja i otapanja.

3. Pri kemijskoj reakciji dolazi do disocijacije i asocijacije molekula, atoma i iona, npr.:

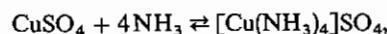


Naravno da neka kemijska reakcija ne mora pripadati samo jednoj od tih triju skupina, već može biti *složena reakcija* od tih skupina. Uopće, moramo naglasiti da je obično kemijska reakcija sastavljena od niza osnovnih jednostavnih reakcija. Drugim riječima, kemijska reakcija obično je *ukupna reakcija* cijelog niza *pojedinačnih reakcija*. Naime, do kemijske reakcije može doći kada se sudare čestice reaktanata. No, vjerojatnost istodobnog zajedničkog sudara sve većeg broja čestica sve je manja. Zato najprije nastaju jednostavniji *međuproizvodi* (npr. sudarom dviju čestica), koji zatim daljnjim reagiranjem daju sve složenije *konačne proekte*.

Kemijske reakcije prikazujemo kemijskim jednadžbama. Pri pisanju kemijskih jednadžbi moramo nastojati da one što više odgovaraju stvarnoj kemijskoj reakciji. Zbog toga kemijska jednadžba mora prikazivati samo one molekulske vrste (molekule i ioni) koje stvarno kemijski reagiraju i reakcijom nastaju. Pri tom možemo, kako smo rekli, i zanemariti hidrataciju iona u vodenim otopinama. Prema tome, reakciju koja se zbiva u otopini bakar(II)-sulfata, kada joj dodamo amonijak, prikazat ćemo bolje ovom reakcijskom jednadžbom:



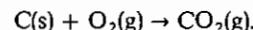
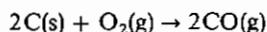
nego jednadžbom



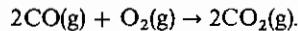
jer pri toj reakciji reagira ion  $\text{Cu}^{2+}$  (stvarno  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ) s molekulama  $\text{NH}_3$ , i nastaje kompleksni ion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Formula  $\text{CuSO}_4$  može prikazivati samo bezvodni čvrsti bakar(II)-sulfat, a nikako ne i u otopini prisutan bakar(II)-sulfat, koji je disociran na ione  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Isto vrijedi i za formulu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Osim toga, iako ion  $\text{SO}_4^{2-}$  i postoji u vodenim otopinama bakar(II)-sulfata, ne ulazi u reakcijsku jednadžbu, jer ne sudjeluje u samoj reakciji nastajanja tetraaminbakar(II)-iona. Uostalom, taj isti kompleksni ion nastaje bez obzira na to nalazi li se u otopini otopljen bakar(II)-sulfat ili klorid ili nitrat itd.

## 8.2. REDOKS-REAKCIJE

Kemische Verbindungen mit Sauerstoff sind nach A. L. LAVOISIER als „Oxidation“ bezeichnet worden (gr. *oxys* = scharf, scharf schneidend). Eine solche chemische Reaktion wird als „Oxidationsreaktion“ bezeichnet. Beim Oxidieren entsteht aus einem Element Sauerstoff. Tatsächlich entsteht aus dem Kohlenstoff im Kohlenstoff-Dioxyd ein Sauerstoffatom.



Daljnjom oxidacijom ugljik(II)-oksida nastaje ugljik(IV)-oksid:

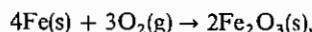


Oduzmemo li dio kisika ugljik(IV)-oksidu kemiskom reakcijom s ugljikom, nastaje opet natrag ugljik(II)-oksid:

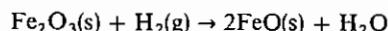


Kako smo tom reakcijom preveli natrag ugljik(IV)-oksid u ugljik(II)-oksid, nazivamo je *redukcijom* (lat. *reducere* = dovesti natrag). Drugim riječima, redukcija je obrnuti proces od oxidacije. Tvar koja veže kisik oxidira se, a tvar koja otpušta kisik reducira se. Dakle, ugljik se oxidira u ugljik(II)-oksid i ugljik(IV)-oksid, ugljik(II)-oksid oxidira se u ugljik(IV)-oksid, a ugljik(IV)-oksid reducira se u ugljik(II)-oksid.

Analogno tako može se željezo oksidirati u željezo(III)-oksid:



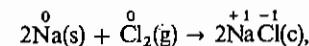
a željezo(III)-oksid može se reducirati, npr. vodikom, u željezo(II)-oksid, a ovaj opet u željezo:



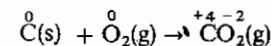
Vidimo da je u svima navedenim primjerima oxidacijski broj ugljika i željeza pri oxidaciji porastao, a prilikom redukcije opao. To vrijedi općenito za svaku oxidaciju i redukciju: prilikom oxidacije oxidacijski se broj atoma povišuje, a kod redukcije snizuje.

## 8.2. Redoks reakcije

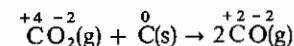
Primijenimo li tu definiciju na sve ostale reakcije, kod kojih se mijenja oxidacijski broj atoma, oxidacija i redukcija uopće nisu vezane za reakcije spajanja s kisikom, odnosno oduzimanja kisika. Prema tome je oxidacija i spajanje elementarnog natrija s elementarnim klorom:



jer se oxidacijski broj atoma natrija poviše od 0 na +1. No, u isto vrijeme se obavlja i redukcija, jer se oxidacijski broj atoma klorova snizuje od 0 na -1. Uostalom, istodobnu oxidaciju i redukciju imamo i kod prije spomenutih reakcija. Tako se u reakciji



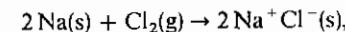
atom ugljika oxidira, jer poviše oxidacijski broj od 0 na +4, a atom kisika se reducira, jer smanjuje oxidacijski broj od 0 na -2. Ili, u reakciji



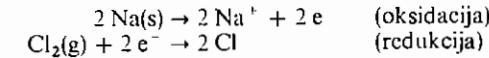
ugljik-dioksid se reducira, jer se oxidacijski broj ugljikova atoma u molekuli  $\text{CO}_2$  snizuje od +4 na +2, a atom elementarnog ugljika se oxidira poviše oxidacijski broj od 0 na +2. Dakle, kisikov atom nije u ovoj reakciji oxidacije i redukcije uopće promijenio svoj oxidacijski broj -2.

Odatle možemo zaključiti da svaki proces oxidacije prati proces redukcije, tj. nema oxidacije bez redukcije, i obratno. Zato takve reakcije skraćeno nazivamo *redoks-reakcijama*. U svakoj redoks-reakciji jedan od reaktanata poviše, a drugi istodobno snizuje oxidacijski broj ili *stupanj oksidacije*. Dakle, povišenje stupnja oxidacije jednog reaktanta omogućeno je sniženjem stupnja oxidacije drugog reaktanta. Iz definicije oxidacijskog broja (v. str. 362) to pak znači da prilikom redoks-reakcije dolazi do prividnog »prijenos« elektrona s atoma manje elektronegativnosti na atom veće elektronegativnosti. Međutim, taj »prijenos« elektrona može stvarno biti potpun, tj. elektron je potpuno prešao u sferu elektronegativnijeg atoma (ioni), ili je »prijenos« elektrona samo djelomičan, tj. elektron se nalazi više u sferi elektronegativnijeg atoma, a manje u sferi atoma manje elektronegativnosti (kovalentna veza s parcijalnim ionskim karakterom). Dakle, i u ovom drugom slučaju postoji »prijelaz« elektrona, i »prijelaz« je to jači što je veći broj elektronegativnih atoma koordiniran oko centralnog atoma manje elektronegativnosti, tj. to je veći oxidacijski broj tog centralnog atoma. U ovom slučaju »prijelaz« elektrona znači veću gustoću elektronskog oblaka oko atoma veće elektronegativnosti. Prema tome, što je manja gustoća elektronskog oblaka oko određenog atoma, to je veći njegov stupanj oksidacije.

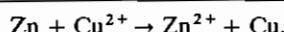
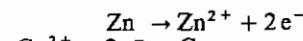
Prijelaz elektrona stvarno i imamo npr. pri ovoj reakciji:



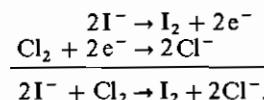
pa taj redoks-proces možemo vrlo pregledno prikazati ovako:



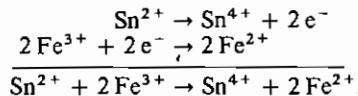
Vidimo da se natrijev atom oksidira otpuštanjem elektrona, a klorov atom se istodobno reducira primanjem tog elektrona. Drugim riječima, prilikom redoks-reakcije mora uvijek postojati uz elektrodonor i elektronakceptor. Zato možemo općenito kazati: oksidacija je uklanjanje elektrona s nekog atoma (ili molekule ili iona), a redukcija je dodavanje elektrona nekom atomu (ili molekuli ili ionu). Tvar koja prima elektrone i time se reducira nazivamo *oksidacijskim sredstvom*, jer oksidira onu tvar koja daje elektrone. Tu pak tvar koja daje elektrone i time se oksidira nazivamo *reduksijskim sredstvom*, jer reducira tvar koja prima te elektrone. Dakle, u spomenutoj redoks-reakciji kovinski je natrij reduksijsko sredstvo, a elementarni klor oksidacijsko sredstvo. Evo još nekoliko jednadžbi redoks-reakcija:



tj. cink je reduksijsko sredstvo, a bakreni(II) ion oksidacijsko sredstvo;

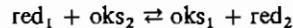


tj. jodid-ion reducira klor u klorid-ion, odnosno klor oksidira jodid-ion u elementarni jod;

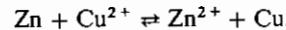


tj. kositreni(II) ion reducira željezni(III) ion u željezni(II) ion, a sam se pri tom oksidira u kositreni(IV) ion itd.

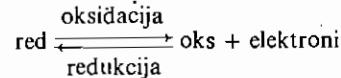
Budući da je niži stupanj oksidacije reducirani oblik, a viši stupanj oksidacije oksidirani oblik sudionika u redoks-reakciji, to možemo redoks-reakciju općenito prikazati ovako:



gdje nam  $\text{red}_1$  i  $\text{oks}_1$  prikazuju reducirani i oksidirani oblik sudionika 1, a  $\text{oks}_2$  i  $\text{red}_2$  oksidirani i reducirani oblik sudionika 2. Na primjer:



Ili, ako redoks-reakciju raščlanimo na reakciju oksidacije i redukcije, imamo općenito:

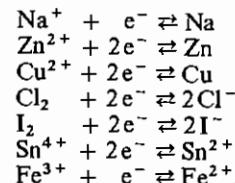


Takav niži i viši (ili viši i niži) stupanj oksidacije nekog sudionika redoks-reakcija (npr.  $\text{Zn}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ) nazivamo *redoks-parom* ili *korespondirajućim redoks-parom* ili *redoks-sistemom*:



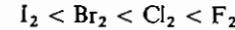
## 8.2. Redoks reakcije

Na primjer, redoks-sistemi navedenih redoks-reakcija jesu:

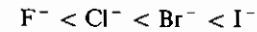


Što lakše prelazi reducirani oblik redoks-sistema u oksidirani, tj. što je manji afinitet za elektrone reducirano oblika redoks-sistema, to je on jače reduksijsko sredstvo. Obratno, što je veći afinitet za elektrone oksidiranog oblika redoks-sistema, to je jače oksidacijsko sredstvo. Odlatle izlazi: što je oksidirani oblik redoks-sistema jače oksidacijsko sredstvo, to je odgovarajući reducirani oblik slabije reduksijsko sredstvo. Ili, što je reducirani oblik redoks-sistema jače reduksijsko sredstvo, to je odgovarajući oksidirani oblik slabije oksidacijsko sredstvo.

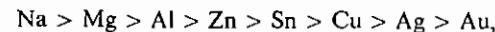
Prema tome, općenito možemo kazati da su metali zbog male elektronegativnosti jaka reduksijska sredstva (elektrodonori), a nemetali zbog svoje velike elektronegativnosti jaka oksidacijska sredstva (elektronakceptori). Fluor je, dakle, zbog maksimalne elektronegativnosti atoma najjače oksidacijsko sredstvo, a alkalijski metali najjače reduksijska sredstva. Kako elektronegativnost raste od joda do fluora u nizu halogenih elemenata, to u istom smislu raste i njihova oksidacijska moć:



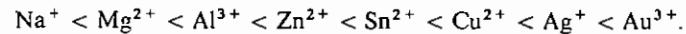
tj. jod je najslabije a fluor najjače od ova četiri oksidacijska sredstva. Kod njihovih reduksijskih oblika onda obratno raste reduksijska moć:



tj. jodid-ion djeluje od njih najjače reduksijski. Kod metala također možemo postaviti ovakav niz, recimo po padajućoj reduksijskoj moći, npr.:

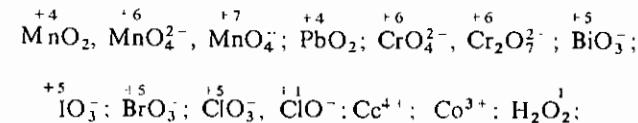


odnosno kod odgovarajućih iona po rastućoj oksidacijskoj moći:



Dakle, u navedenom je nizu natrij najjače, a zlato najslabije reduksijsko sredstvo, no zato je ion  $\text{Au}^{3+}$  najjače, a ion  $\text{Na}^+$  najslabije oksidacijsko sredstvo.

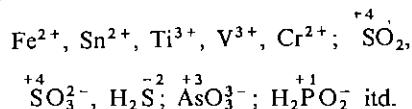
Što je viši stupanj oksidacije atoma, to je on jači elektronakceptor, odnosno oksidacijsko sredstvo. Obratno, što je niži stupanj oksidacije atoma, to je on jači elektrodonor, odnosno reduksijsko sredstvo. Zato su, npr. poznata *oksidacijska sredstva*:



vruće koncentrirane kiseline:



Analogno su *reduksijska sredstva*:

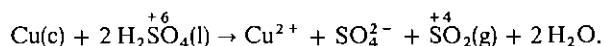


Kako možemo kvantitativno izraziti oksidacijsku, odnosno reduksijsku moć nekog redoks-sistema, vidjet ćemo kasnije (v. str. 517). U tablici 8-I samo je dan niz važnijih redoks-sistema prema relativnoj oksidacijskoj i reduksijskoj moći njihovih oksidiranih i reduciranih oblika.

Poznavajući relativne oksidacijske i reduksijske moći redoks-sistema možemo unaprijed kazati je li neka redoks-reakcija moguća. Naime, oksidirani oblik redoks-sistema, koji je jače oksidacijsko sredstvo (tj. niže u danom nizu), može oksidirati reducirani oblik svakog redoks-sistema kojem je odgovarajući oksidirani oblik slabije oksidacijsko sredstvo (tj. više u danom nizu). Ili, reducirani oblik redoks-sistema, koji je jače reduksijsko sredstvo (tj. više u danom nizu), može reducirati oksidirani oblik svakog redoks-sistema kojem je odgovarajući reducirani oblik slabije reduksijsko sredstvo (tj. niže u danom nizu). Dakle, fluor može oksidirati, npr.,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$ , tj. može iz otopina klorida, bromida i jodida izlučiti elementarni klor, brom i jod. Uz analogne uvjete klor može oksidirati samo  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$ , a brom može oksidirati samo  $\text{I}^-$ . Nadalje, cink može reducirati, npr.,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Au}^{3+}$ , tj. cink može iz otopina koje sadrže ove metalne ione izlučiti odgovarajuće metale. Međutim, bakar može izlučiti samo Hg, Ag i Au, a srebro može izlučiti tek Au. Kisik lako oksidira sve metale iznad Hg u spomenutom nizu (neplemeniti metali), a Hg i Ag oksidira samo uz određene uvjete, a Au i Pt uopće ne oksidira (plemeniti metali), jer su ispod kisika u gornjem nizu. Razrijeđene otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ili  $\text{HCl}$  otapaju sve metale koji su jače reduksijska sredstva od  $\text{H}_2$ , jer oksonijev ion,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , koji se nalazi u otopinama kiselina, oksidira te kovine u njihove ione, npr.:



Medutim, bakar, živa, srebro i zlato ne otapaju se u razrijeđenoj  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jer ih  $\text{H}_3\text{O}^+$  ne može oksidirati. No, vrela koncentrirana  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$ , a i razrijeđena  $\text{HNO}_3$ , otapaju, tj. oksidiraju Cu, Hg i Ag, ali ne oksidiraju Au:



Nadalje,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  izlučuje, npr., iz otopina  $\text{Cu}^{2+}$  elementarni bakar,  $\text{IO}_3^-$  i  $\text{BrO}_3^-$  oksidiraju  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  u  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  lako oksidira  $\text{I}^-$  u  $\text{I}_2$ , a  $\text{MnO}_4^-$  oksidira  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ . Isto tako  $\text{PbO}_2$  oksidira  $\text{Cr}^{3+}$  u  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a  $\text{BiO}_3^-$  lako oksidira  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{MnO}_4^-$ .

No, moramo naglasiti da reduksijska i oksidacijska moć ovisi o koncentraciji reaktanata kao i o nekim drugim uvjetima (aciditetu otopinc), te može doći i do odstupanja od navedenog niza. Tako, npr.,  $\text{PbO}_2$  lako oksidira  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{MnO}_4^-$  kada je koncentracija  $\text{Mn}^{2+}$  vrlo mala, iako je  $\text{PbO}_2$  u navedenom nizu slabije

### 8.3. Reakcije kompleksa

TABLICA 8-I  
Redoks-sistemi sortani po rastućoj oksidacijskoj moći oksidiranog i rastućoj reduksijskoj moći reduciranih oblika

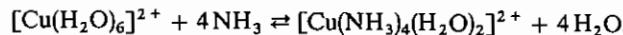
Oksidacijsko sredstvo (oksidirani oblik)		Redukcijsko sredstvo (reducirani oblik)
$\text{Na}^+$		Na
$\text{Mg}^{2+}$		Mg
$\text{Al}^{3+}$		Al
$\text{Zn}^{2+}$		Zn
$\text{H}_3\text{PO}_3$		$\text{H}_3\text{PO}_2$
$\text{Fe}^{3+}$		Fe
$\text{Cr}^{3+}$		$\text{Cr}^{2+}$
$\text{Sn}^{2+}$		Sn
$\text{Pb}^{2+}$		Pb
$\text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_2$
$\text{Ti}^{4+}$		$\text{Ti}^{3+}$
S		$\text{H}_2\text{S}$
$\text{SO}_4^{2-}$		$\text{SO}_3^{2-}$
$\text{Cu}^{2+}$		Cu
$\text{I}_2$		$\text{I}^-$
$\text{H}_3\text{AsO}_4$		$\text{H}_3\text{AsO}_3$
$\text{Fe}^{3+}$		Hg
$\text{Hg}^{2+}$		Ag
$\text{Ag}^+$		$\text{Br}^-$
$\text{Br}_2$		I
$\text{IO}_3^-$		$\text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2$		$\text{SO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (konc.)		$\text{Mn}^{2+}$
$\text{MnO}_2$		$\text{Cl}^-$
$\text{Cl}_2$		NO
$\text{HNO}_3$		$\text{Cr}^{3+}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		Au
$\text{Au}^{3+}$		$\text{Cl}^-$
$\text{ClO}_3^-$		Br
$\text{BrO}_3^-$		$\text{Pb}^{2+}$
$\text{PbO}_2$		$\text{Cl}^-$
$\text{HClO}$		$\text{Mn}^{2+}$
$\text{MnO}_4^-$		$\text{Ce}^{4+}$
$\text{Ce}^{4+}$		$\text{Bi}^{3+}$
$\text{BiO}_3^-$		$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}_2$		$\text{Cl}^-$
$\text{HClO}_4$ (konc.)		$\text{Co}^{2+}$
$\text{Co}^{3+}$		F
$\text{F}_2$		

oksidacijsko sredstvo od  $\text{MnO}_4^-$ . Ako je koncentracija  $\text{Mn}^{2+}$  velika, oksidira se  $\text{Mn}^{2+}$  samo u  $\text{MnO}_2$ , kako i odgovara položaju  $\text{PbO}_2$  u navedenom nizu. O tome ćemo još kasnije govoriti (v. str. 520).

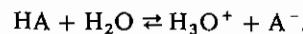
### 8.3. REAKCIJE KOMPLEKSA

**8.3.1. Reakcije kompleksa u užem smislu.** Reakcije kompleksa ili kompleksne reakcije su takve reakcije kod kojih nastaju ili se mijenjaju ili se raspadaju kompleksni spojevi. Već samo otapanje elektrolita u vodi je kompleksna reakcija, jer hidratacijom nastaju akvakompleksni ioni. Stoga su i sve reakcije između iona u otopini kompleksne reakcije, jer dolazi do izmjene (supstancije) liganda,

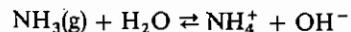
pa se takve reakcije nazivaju *reakcijama supstitucije*. Hoće li doći do reakcije supstitucije, ovisi o jakosti veze, odnosno o stabilnosti pojedinih kompleksa. Tako je, npr., veza između centralnog iona i dipolnih molekula  $\text{NH}_3$  jača nego ona dipolnih molekula  $\text{H}_2\text{O}$ . Zbog toga dolazi do reakcije supstitucije kada vodenom otopinom bakar(II)-sulfata dodamo otopine amonijaka. To se vidi po promjeni boje svjetlomorede otopine u tamnomodru. Naime, heksaakvabakar(II)-ion,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , koji se nalazi u vodenim otopinama bakrenih soli, svjetlomore je a tetraaminbakar(II)-ion,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  tamnije modar. Dakle, tu reakciju supstitucije možemo prikazati ovom jednadžbom:



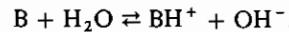
**8.3.2. Protolitičke reakcije.** Kazali smo da su kiseline takve tvari koje u vodenoj otopini otcjepljuju proton, a on prelazi na molekulu vode i tako nastaje nosilac kiseloga svojstva oksonijev ion ili vodikov ion,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Tu definiciju kiseline dao je već potkraj 19. stoljeća S. ARRHENIUS. Zbog toga možemo reakciju nastajanja oksonijeva iona bilo koje kiseline HA općenito prikazati jednadžbom:



Otapanjem baza u vodi nastaje obratan proces. Tako otapanjem  $\text{NH}_3$  u vodi nastaje reakcija:



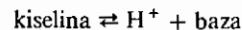
tj. ovdje molekula vode otcjepljuje proton koji prelazi na molekulu  $\text{NH}_3$ , te se osloboda ion  $\text{OH}^-$  koji uzrokuje lužnatu reakciju otopine. Prema tome, možemo kazati da su baze takve tvari koje vežu proton:



Zbog toga su danski kemičar J. N. BRÖNSTED i engleski kemičar J. M. LOWRY (1923) dali ovu općenitu definiciju kiseline i baze: kiselina je tvar koja daje proton (protodonator), a baza je tvar koja prima proton (protonakceptor). Odатle slijedi, da su kiseline sve molekulske vrste (bilo molekule ili ioni) koje mogu otcjepljiti proton, npr.:



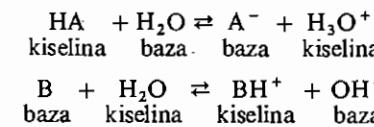
Zato se takve kiseline nazivaju i *protonskim kiselinama*. Kako su baze sve molekulske vrste koje mogu primiti proton, to vidimo da su baze upravo one molekulske vrste koje nastaju otcjepljenjem protona od kiseline. Zato Brønsted daje jednostavan odnos između kiseline i baze:



Drugim riječima, svaka kiselina ima svoju odgovarajuću, odnosno *konjugiranu* bazu i obratno. Što je kiselina jača, tj. što lakše otcjepljuje proton, to je, naravno, slabija njezina konjugirana baza i obratno. Tako je  $\text{HCl}$  jaka kiselina, pa je  $\text{Cl}^-$  vrlo slaba baza. Obratno,  $\text{HCN}$  je vrlo slaba kiselina, te je  $\text{CN}^-$

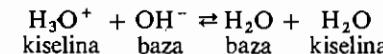
jaka baza. Ion  $\text{OH}^-$  je jaka baza, pa je  $\text{H}_2\text{O}$  vrlo slaba kiselina. No, kako je  $\text{H}_3\text{O}^+$  jaka kiselina, to je  $\text{H}_2\text{O}$  i vrlo slaba baza.

S tog stajališta promatrana ionizacija kiseline i baze u vodenoj otopini istovrsna je reakcija, tj. prijelaz protona s kiseline na bazu:

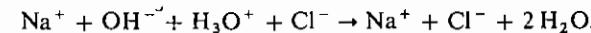


Kako baza veže proton, tj. nukleus vodikova atoma, kažemo da je baza *nukleofilna* čestica (prijatelj nukleusa). Obratno je proton, odnosno svaka kiselina *elektrofilna* čestica (prijatelj elektrona), jer se veže na slobodan elektronski par baze (v. str. 396).

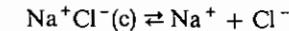
Dodajemo li otopini neke jake kiseline otopinu jake baze, lako se možemo uvjeriti da kiselost otopine opada. Znači da dodana lužina uklanja iz otopine kiseline vodikove ione, jer proton kiseline, odnosno oksonijeva iona prelazi na bazu, tj. hidroksid-ion, te nastaju dvije molekule vode kao vrlo slaba konjugirana baza, odnosno kiselina:



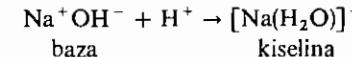
Kada na taj način padne koncentracija iona  $\text{H}_3\text{O}^+$  u otopini kiseline na  $10^{-7}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , tj. na onu koncentraciju koju ima sama voda, otopina postane neutralna. Zato reakciju spajanja kiseline i baze nazivamo *neutralizacijom*. Kad završi neutralizacija, nalaze se u otopini (ako ne uzmemо u obzir vrlo malu koncentraciju iona vode) kation baze i anion kiseline; tj. neutralizacijom nastane otopina soli. Na primjer, neutralizacijom otopine kloridne kiseline ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) s otopinom natrijeve lužine ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) nastaje otopina natrij-klorida ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ):



Otopimo li, dakle, u vodi sol neke jake kiseline i jake baze, njezina otopina je neutralna. To je i razumljivo iz Brønstedova pojma kiseline i baze. Otapanjem soli jake kiseline i jake baze, kao što je  $\text{NaCl}$ , dolazi do njezine disocijacije:



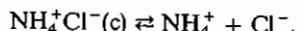
Ion  $\text{Na}^+$ , kao konjugirana kiselina jake baze  $\text{Na}^+\text{OH}^-$ :



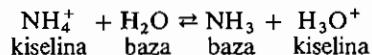
vrlo je slaba kiselina. Zbog toga ion  $\text{Na}^+$  (točnije  $\text{Na}^+(\text{aq})$ ) ne reagira s vrlo slabom bazom  $\text{H}_2\text{O}$ . Isto tako je ion  $\text{Cl}^-$ , kao konjugirana baza jake kiseline  $\text{HCl}$ , vrlo slaba baza, te i on ne reagira s vrlo slabom kiselinom  $\text{H}_2\text{O}$ . Dakle, otopina  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  kao i otopina svake soli jake kiseline i jake baze jest neutralna.

Međutim, otopimo li u vodi sol slabe baze ili sol slabe kiseline, otopina reagira kiselo, odnosno lužnato. Znači da se sol slabe baze i jake kiseline

vlada kao kiselina, a sol slabe kiseline i jake baze kao lužina. Sol slabe baze i jake kiseline jest, npr.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Otapanjem u vodi dolazi do disocijacije:

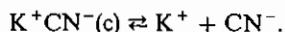


Ion  $\text{NH}_4^+$ , kao konjugirana kiselina slabe baze  $\text{NH}_3$ , jača je kiselina od molekule  $\text{H}_2\text{O}$ . Zbog toga molekula  $\text{H}_2\text{O}$  fungira kao baza primajući proton iona  $\text{NH}_4^+$ , te nastane oksonijev ion:

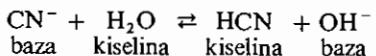


Kako je s druge strane ion  $\text{Cl}^-$  (kao konjugirana baza jake kiseline  $\text{HCl}$ ) vrlo slaba baza, to ne dolazi do izmjene protona s vrlo slabom kiselinom  $\text{H}_2\text{O}$ . Dakle, otopina  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reagira kiselo, jer je koncentracija iona  $\text{H}_3\text{O}^+$  veća od  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Analogni proces imamo i pri otapanju soli slabe kiseline i jake baze, kakav je, npr.,  $\text{KCN}$ . Otapanjem u vodi  $\text{KCN}$  disocira:

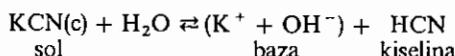
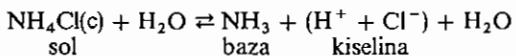


Ion  $\text{CN}^-$ , kao konjugirana baza vrlo slabe kiseline  $\text{HCN}$ , jest jaka baza, te od molekule  $\text{H}_2\text{O}$  prima proton, pri čemu se osloboda ion  $\text{OH}^-$ :



No, ion  $\text{K}^+$  kao konjugirana kiselina jake baze  $\text{KOH}$  vrlo je slaba kiselina i ne izmjenjuje proton s  $\text{H}_2\text{O}$ . Zbog toga otopina  $\text{KCN}$  reagira lužnato.

Ukupnu reakciju otapanja  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{KCN}$  u vodi možemo onda prikazati ovim bruto-jednadžbama:



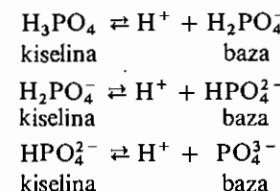
Takvu reakciju između soli slabih baza, odnosno soli slabih kiselina i vode, pri čemu ponovno djelomično (ravnoteža) nastaju kiselina i baza, nazivamo hidrolizom. Taj naziv potječe odatle što se pri toj reakciji soli s vodom, sol djelomično raspada na kiselinu i bazu. Dakle, mogli bismo kazati da je hidroliza suprotan proces neutralizacije.

Vidjeli smo da je neutralizacija vezanje iona  $\text{H}_3\text{O}^+$ , koji je nastao otcjepljenjem protona s kiseline. Znamo, međutim, da ima i takvih kiselina koje posjeduju više vodikovih atoma, a oni se mogu ionizirati. Takve su, npr., kiseline  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  itd. U otopinama tih višeprotonskih ili poliprotonskih kiselina postoji u ravnoteži više iona, npr.:

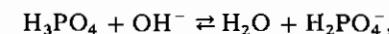


### 8.3. Reakcije kompleksa

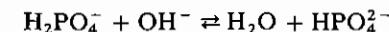
ili:



Kazali smo, osim toga, da je jakost tih kiselina ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) sve manja, jer se proton sve teže otcjepljuje od sve više negativno nabijene čestice. Dakle, neutralizacija takve poliprotonske kiseline svakako je postupna, tj. svaka od prisutnih kiselina ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) posebno se neutralizira, i to najprije najjača:



zatim slabija:



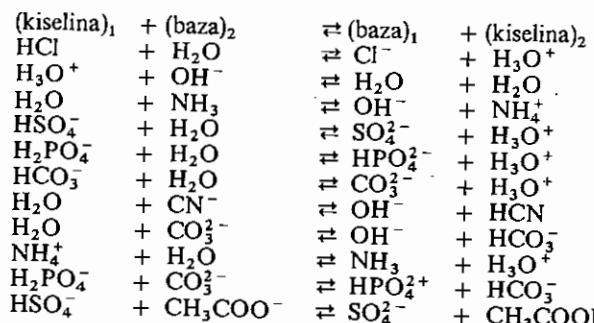
i konačno najslabija:



Nakon svake od tih triju neutralizacija nalazi se u otopini odgovarajuća sol. Neutraliziramo li, npr., s  $\text{NaOH}$  samo prvu kiselinu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nalazi se u otopini sol  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Neutraliziramo li još dalje i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , nalazi se u otopini sol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Neutraliziramo li konačno i  $\text{HPO}_4^{2-}$  (dodatakom  $\text{NaOH}$  u višku da se suzbije hidroliza  $\text{PO}_4^{3-}$ ) nalazi se u otopini sol  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Kako soli  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  disocijacijom u vodi daju kiseline  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ , to ih nazivamo *kiselim solima*. Takve su soli npr.  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  itd. Međutim, reakcija otopine kiselih soli ne mora biti kisela, čak može biti i lužnata. To sve ovisi o tome je li anion takve kisele soli jača ili slabija kiselina — *anionska kiselina* — koja onda hidrolizom oslobada bilo ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  bilo ion  $\text{OH}^-$ . Tako otopina  $\text{NaHSO}_4$  reagira kiselo, jer je  $\text{HSO}_4^-$  umjereno jaka kiselina. Otopina  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagira vrlo slabo kiselo, a otopine  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  i  $\text{NaHCO}_3$  reagiraju slabo lužnato, jer tim istim redom opada i jakost kiselina.

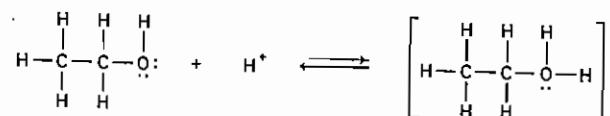
Za neutralizaciju jednog iona  $\text{H}_3\text{O}^+$  monoprotonske kiseline, potreban je jedan ion  $\text{OH}^-$  (baze):  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . Zato monoprotonske, diprotonske kiseline itd. nazivamo i monobazičnim, dibazičnim kiselinama itd.

Pogledajmo sada sve navedene reakcije ionizacije kiseline i baza u vodenim otopinama, kao i reakcije neutralizacije i hidrolize. Vidimo da se te reakcije u biti ne razlikuju, pa ih je nepotrebno i različito nazivati. Svim tim reakcijama zajedničko je otcjepljenje protona s jedne molekulskе vrste, tj. kiseline i prijelaz tog protona na drugu molekulsku vrstu, tj. bazu. Takve reakcije otcjepljenja i prijelaza protona s kiseline na bazu nazvao je Brönsted *protolizom* ili *protolitičkim reakcijama*. Dakle, do protolitičke reakcije može doći samo kada uz protondonor kiselinu postoji protonakeptor baza. Kako pak kiselina gubitkom protona prelazi u svoju konjugiranu bazu, a baza primanjem protona prelazi u svoju konjugiranu kiselinu, to možemo prema Brönstedi prikazati svaku protolitičku reakciju ovom općenitom shemom:



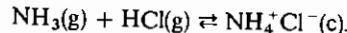
Kako kod te vrste reakcija međusobno reagira kiselina (lat. acidum) i baza nazivamo ih općenito *acidobaznim reakcijama* ili *nukleofilnim i elektrofilnim reakcijama*.

Protolitičke reakcije zbivaju se i u ostalim otapalima, kojih molekule imaju bazična i kisela svojstva poput molekula vode, tj. koje su amfoternog karaktera ili *amfiprotonske* ili *amfoliti*. Tako otapanjem kiselina u etanolu ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) nastaje prijelazom protona ion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ , dok u čistoj oetenoj kiselini ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) nastaje ion  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ :

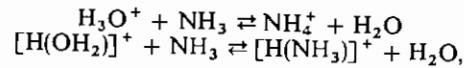


Naravno da *jakost kiselina* u takvим otapalima nije ista kao u vodi, jer ovisi o *jakosti bazičnog svojstva otapala*. Što je bazično svojstvo otapala manje, to je jakost kiselina u takvom otapalu manja, i obratno. Zbog toga je moguće da i neka slaba kiselina u odnosu prema vodi kao otapalu postane jača kiselina u nekom drugom bazičnjem otapalu (npr. u tekućem  $\text{NH}_3$ ), i obratno. Tako je  $\text{HClO}_4$  vrlo jaka kiselina u vodenoj otopini, ali je slaba kiselina u  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kao otapalu, jer je čista otena kiselina slab protonakceptor. Jače bazična otapala od  $\text{H}_2\text{O}$  (npr.  $\text{NH}_3$ ) nazivamo *protofilnim* (priatelji su za proton), a jače kisela otapala od  $\text{H}_2\text{O}$  (npr.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) *protogenim* (stvaraju proton).

Protolitičke reakcije mogu se zbivati i bez prisutnosti otapala. Tako plinoviti  $\text{HCl}$  reagira s plinovitim  $\text{NH}_3$ , pri čemu nastaje čvrsta sol  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



Iz svih navedenih primjera lako možemo zaključiti da su protolitičke reakcije *kompleksne reakcije*. Tako je oksonijev ion,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , hidratiziran proton, tj. akvakompleks protona koji je potpuno analogan akvakompleksima metalnih iona. Ta se analogija vrlo dobro vidi usporedimo li, npr., protolitičku reakciju:



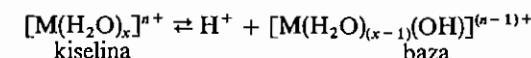
s kompleksnom reakcijom:



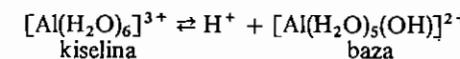
### 8.3. Reakcije kompleksa

U prvom slučaju nastao je protonski a u drugom slučaju bakreni aminski kompleks iz akvakompleksa. Za proton je, dakle, karakterističan koordinacijski broj 1, a za metalne ione koordinacijski broj veći od 1.

Osim toga, svaki hidratiziran kation, odnosno akvakompleks  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$  može biti protodonator, tj. kiselina:



Na primjer:

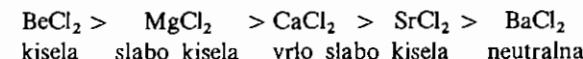


Jakost takve *kationske kiseline* ovisi o naboju i veličini centralnog iona. Što je naboј centralnog iona viši a njegov radijus manji, to je jača odbojna sila između centralnog iona i protona, to je hidratiziran ion jača kiselina, i obratno:

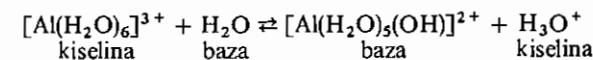
$[\text{Al}^{3+}(\text{OH})_6]^{3+}$ . Zbog toga otopine metalnih soli reagiraju to jače kiselo što je naboј centralnog iona veći a radijus kationa manji. Tako kiselost otopina raste zbog porasta naboja kationa u ovom nizu soli:



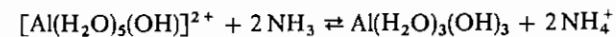
Ili, kiselost otopina smanjuje se zbog porasta radijusa kationa u ovom nizu soli:



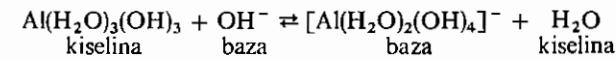
Naime, hidratizirani alkalijski kationi ( $\text{Li}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{K}^+(\text{aq})$  itd.) vrlo su slabe kiseline koje ne reagiraju ni s najjačim protonakceptorma, tj. najjačim bazama. Zato nikako ne može doći do protolize u vodenim otopinama ( $\text{H}_2\text{O}$  je vrlo slaba baza) i vodene otopine alkalijskih soli jakih kiselina (njihovi anioni su vrlo slabe baze) su neutralne. No, hidratiziran aluminijev ion već je toliko jaka kiselina da reagira protolitički i s vrlo slabom bazom  $\text{H}_2\text{O}$ :



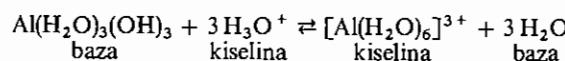
i otopine aluminijevih soli reagiraju kiselo (hidroliza). U prisutnosti nešto jače baze, npr.  $\text{NH}_3$ , dolazi do otejepljenja i daljnja dva protona:



tj. nastaje vrlo slabo topljav hidratizirani aluminij-hidroksid (talog). Konačno u prisutnosti vrlo jake baze, kakva je npr.  $\text{NaOH}$ , otcijepi se i četvrti proton:

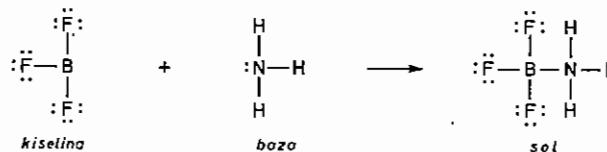


tj. aluminij-hidroksid se otapa u otopinama jakih baza. Kako se on otapa protolitičkom reakcijom i u jakim kiselinama:

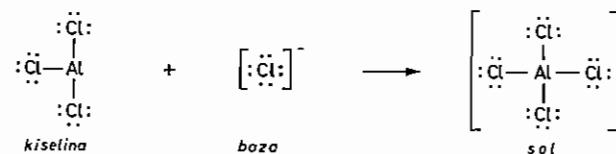


to njegovo svojstvo nazvali smo amfoternošću, ili kažemo da je *amfолит*. Međutim, svojstvo da je neka tvar i baza i kiselina općenito je. Naime, neka tvar je baza kada je u dodiru s dovoljno jakom kiselinom, a kiselina je kada je u dodiru s jačom bazom. Zato i opet naglašavamo da nazine »amfoteran«, »neutralizacija« i »hidrolizaciju« obuhvaćamo jednim jedinim pojmom »protolize«.

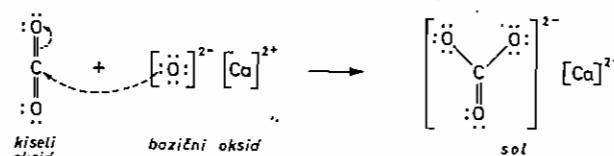
Do protolize, tj. prijelaza protona s jedne molekulske vrste (kiseline), može doći samo ako postoji slobodan elektronski par kod druge molekulske vrste (baze), na koji se može vezati proton. To je analogno reakciji stvaranja kompleksa, gdje se metalni ion može vezati samo na slobodne elektronske parove liganda. Zato je G. N. LEWIS dao mnogo općenitiju definiciju kiseline i baze: baza je tvar, koja posjeduje slobodan elektronski par, a kiselina je tvar koja se zbog nedostatka elektrona može vezati na taj slobodan elektronski par. Dakle, kiselina ne mora uopće biti tvar koja ima proton. S tog stajališta je bor-fluorid,  $\text{BF}_3$ , kiselina koja reagira s  $\text{NH}_3$  kao bazom, jer se na slobodan elektronski par dušika može vezati borov atom, komu manjka elektronski par:



Ili daljnji primjer:



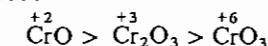
Isto tako reakcijom bazičnih oksida s kiselim oksidima nastaju mnoge soli. Pri tom je bazični oksid, odnosno baza, metalni oksid (oksid elementa manje elektronegativnosti), a kiseli oksid, odnosno kiselina, jest nemetalni, odnosno manje metalni oksid (oksid elementa već elektronegativnosti):



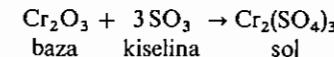
Kod elemenata koji tvore više oksida bazični, odnosno kiseli karakter oksida ovisi o oksidacijskom broju, odnosno »naboju« centralnog atoma. Što je oksidacijski broj (»naboj«) centralnog atoma viši, to je centralni atom više elektrofilan (jače veće elektronski par baze, npr. oksid-iona), tj. to je njegov kiseli karakter, odnosno kiseli karakter njegova oksida veći, a bazični karakter je manji.

### 8.3. Reakcije kompleksa

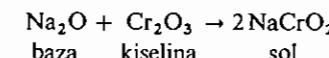
To je slično onom što smo kazali i o jakosti kiselina. Tako bazični karakter oksida kroma opada u redu:



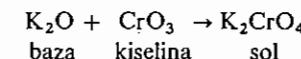
$\text{CrO}$  je izrazito bazičnog,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  amfoternog, a  $\text{CrO}_3$  izrazito kiselog karaktera. Zato oksidi  $\text{CrO}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  daju soli s kiselim oksidima, kakav je  $\text{SO}_3$ :



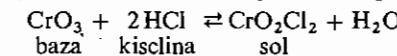
$\text{Cr}_2\text{O}_3$  daje soli i s bazičnim oksidima, npr., s  $\text{Na}_2\text{O}$ :



$\text{CrO}_3$  daje soli s bazičnim oksidima, npr.:



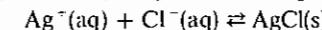
No, i opet naglašavamo da je sve to relativno. Tako je  $\text{CrO}_3$  i bazičnog karaktera u prisutnosti jake kiseline  $\text{HCl}$  i daje sol  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ :



Švicarski kemičar G. SCHWARZENBACH dopunio je Lewisovu interpretaciju kiseline kao tvari s elektronskom nezasićenosti i pokazao je da je kiselina svaka koordinacijski nezasićena molekulska vrsta (molekula ili ion), koja zbog toga ima sklonost da se poveže s ligandom (elektronondonorom), tj. bazom. Schwarzenbach je dokazao da se i kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala s elektronskom konfiguracijom atoma plemenitog plina (npr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  itd.), dakle elektronski zasićeni, ali koordinacijski nezasićeni, vladaju kao dovoljno jake kiseline u prisutnosti velikih organskih molekula kao elektronondonora (npr. anion etilendiamintetraoctene kiseline, v. str. 337). Pogodnim indikatorom (tzv. *metalokromni indikator*) može se pokazati neutralizacija metalnog iona kao kiseline s organskim anionom kao bazom (stvaranje ketalnog kompleksa). Uostalom, sve navedene reakcije između kiseline i baze svode se na koordinacijsko zasićavanje kiselog partnera bazičnim partnerom. O tome je bilo opširnije govora i kod pojma *tvrđih i mehaničkih kiselina i baza* (R. G. PEARSON, v. str. 344).

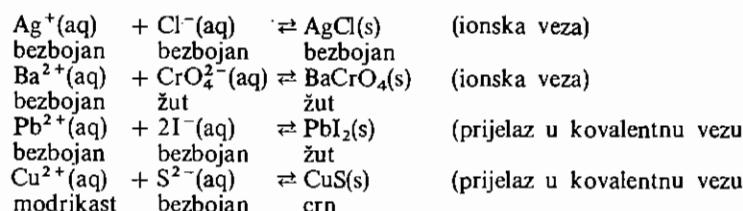
Kako je baza »elektron-donor« kiseline, a ova opet »elektron-akceptor« od baze, vidi se povezanost acidobaznih i redoks-reakcija. Razlika je ipak u tome, što kod redoks-reakcija elektron prelazi s reducensa (elektron-donora) na oksidans (elektron-akceptor), dok kod acidobaznih reakcija elektronski par baze veće bazu s kiselinom, tj. pripada i jednoj i drugoj molekulskoj vrsti.

**8.3.3. Reakcije taloženja i otapanja.** Topljivost srebro-klorida,  $\text{AgCl}$ , pri sobnoj je temperaturi oko  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , tj. koncentracija otopine je oko  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . Nalaze li se, dakle, u otopini ioni  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  u većoj koncentraciji, npr. kada pomiješamo otopinu  $\text{AgNO}_3$  koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i otopinu  $\text{NaCl}$  koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , mora se iz takve otopine iskristalizirati toliko  $\text{AgCl}$  da preostane otopina čija je koncentracija samo oko  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . Stvaranje čvrstog  $\text{AgCl}$ , tj. reakciju taloženja  $\text{AgCl}$  možemo prikazati ovom jednadžbojom:



Prema tome, taložna reakcija zbiva se onda kada su u otopini ioni teško topljive tvari u većoj koncentraciji nego što odgovara topljivosti tvari (uz date uvjete).

Proces kristalizacije, odnosno stvaranje taloga sastoji se, kako znamo, u ugrađivanju kationa i aniona u kristalnu rešetku soli. U kristalnoj rešetki obavijeni su kationi točno određenim brojem aniona, koji odgovara koordinacijskom broju kationa. Zbog toga je svaka taložna reakcija kompleksna reakcija. Ugrađivanjem u kristalnu rešetku ioni koordiniranjem suprotno nabijenih iona postižu stabilniji sistem niže energije (v. str. 194). Sile koje drže ion u kristalnoj rešetki elektrostatske su prirode kod tipično ionskih kristala. Međutim, nalaze li se u kristalnoj rešetki anioni koji se lako polariziraju, prelazi ionska veza djelomično u kovalentnu. Takva polarizacija aniona obično uzrokuje, kako znamo, promjenu boje, tj. tvar postaje obojena ili se boja tvari produbljuje. Nastane li, dakle, talog drugačije boje nego što je otopina iona koji su ugrađeni u kristalnu rešetku taloga, možemo zaključiti da je veza između iona u talugu djelomično i kovalentne prirode. Na primjer:



Talozi u kojima je veza između iona, odnosno atoma, manje ili više kovalentne prirode, obično su vrlo teško topljivi. To je i razumljivo jer u tom slučaju dipolne molekule vode mogu imati znatno manji utjecaj na odvajanje atoma nego kod čisto ionske veze. Zato su talozi, koji su izrazito ionski spojevi, obično lakše topljivi.

#### 8.4. SLOŽENE REAKCIJE

Zbiva li se pri nekom kemijskom procesu više nego jedna od navedenih osnovnih vrsta kemijskih reakcija, govorimo o složenoj ili kombiniranoj reakciji. Kazali smo da su većinom kemijske reakcije složene reakcije. Zato pri studiranju kemijskih procesa nastojimo naći njihove osnovne reakcije. Na nekoliko primjera pokazat ćemo kako se neka složena reakcija može rastaviti na osnovne ili barem osnovnije reakcije. Osim toga, pokazat ćemo kako se postavlja kemijska jednadžba za komplikiranije kombinirane reakcije.

Osnovna pravila za sastavljanje jednadžbe kemijske reakcije jesu:

- (1) moraju biti poznati reaktanti i produkti kemijske reakcije;
- (2) broj atoma na lijevoj strani mora biti jednak broju atoma na desnoj strani jednadžbe;

#### 8.4. Složene reakcije

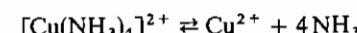
(3) zbroj električnih naboja na lijevoj strani mora biti jednak zbroju električnih naboja na desnoj strani jednadžbe;

(4) ukupna promjena oksidacijskog broja atoma koji se oksidira mora biti jednak ukupnoj promjeni oksidacijskog broja atoma koji se reducira.

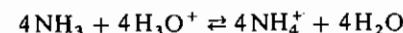
1. Uzmimo kemijsku reakciju koja se događa kada intenzivno modroj otopini tetraaminbakrenog(II) iona dodamo u suvišku kiseline. Tada se promijeni intenzivno modra boja u svjetlomodru, jer je nastao hidratizirani ion  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Osnovne su reakcije (v. str. 421. i 470):

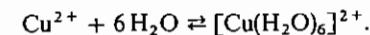
raspadanje kompleksnog iona (ako zanemarimo hidrataciju):



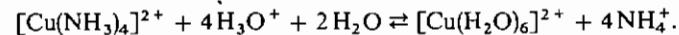
prijelaz protona:



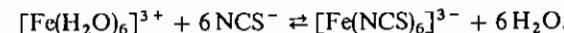
izmjena liganada:



Dakle sumarna je jednadžba ovoga kemijskog procesa:

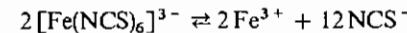


2. Dodamo li otopini trovalentnog željeznog iona otopine koja sadrži tio-cijanat-ion, nastane intenzivno poput krvi crveno obojena otopina heksatiocijanato-ferat(III)-iona:

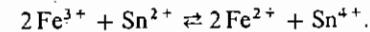


Dodamo li sada toj crvenoj otopini otopine kositar(II)-klorida, nestaje crvene boje otopine. Naime, ion  $\text{Sn}^{2+}$  reducirao je ion  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$ , a ovaj ne daje crveno obojeni kompleksni ion s ionom  $\text{NCS}^-$ . Dakle, reakcija pri kojoj je nestalo crvene boje otopine sastoji se od ovih osnovnih reakcija:

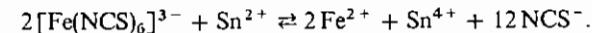
raspadanje kompleksnog iona:



redoks-reakcija:



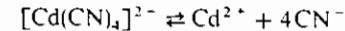
Ili, sumarna je jednadžba reakcije:



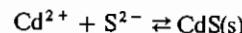
Reakcija je zapravo još složenija jer su obje vrste kositrenih iona prisutne kao kompleksi, a hidratiziran dvovalentni željezni ion ima sastav  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

3. Dodamo li otopini tetracijanokadmijat(II)-iona otopine natrij-sulfida, nastane žuti talog kadmij-sulfida. Osnovne reakcije tog taložnog procesa jesu:

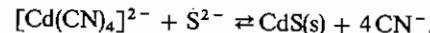
raspadanje kompleksnog iona:



taloženje:

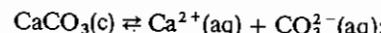


Ukupna je reakcija:

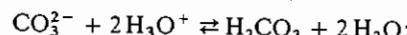


4. Prelijemo li u vodi netopljiv kalcij-karbonat otopinom kloridne ili nitratne kiseline, otapa se uz snažno razvijanje ugljik-dioksida. Ova reakcija otapanja sastoji se od ovih osnovnih reakcija:

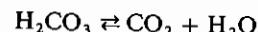
raspad kristalne rešetke, odnosno kompleksa:



prijelaza protona s jake kiseline na jaku bazu (ion  $\text{CO}_3^{2-}$  je konjugirana baza slabe kiseline  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , dakle je jaka baza):



raspadanje nepostojane kiseline:



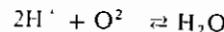
Dakle, evo sumarnog jednadžbe koja prikazuje proces otapanja kalcij-karbonata u jakoj kiselini:



Naravno da se na isti način otapaju u jakoj kiselini sve u vodi slabo topljive soli, kojih su anioni jake baze ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  itd.), tj. teško topljive soli slabih kiselina ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  itd.); karbonati, sulfidi, cijanidi, fosfati, sulfati, borati, arsenati, arseniti, kromati, hidroksidi, oksalati itd. Naprotiv, teško topljive soli jakih kiselina (npr.  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{KClO}_4$ ) ne otapaju se u kiselinama, jer su anioni jakih kiselina vrlo slabe baze, te ne može doći do protolize, odnosno do raspada kristalne rešetke soli.

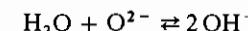
5. Uzmimo sada složenje kemijske reakcije. Prije nego što damo nekoliko primjera postavljanja jednadžbi kemijskih reakcija u kojima se zbivaju redoks-procesi, potrebno je naglasiti da se prilikom redoks-procesa može mijenjati broj koordiniranih kisikovih atoma oko atoma koji mijenja svoj stupanj oksidacije. Već smo vidjeli (v. str. 412) da broj koordiniranih kisikovih atoma raste s porastom stupnja oksidacije, odnosno da se smanjuje s opadanjem stupnja oksidacije centralnog atoma. Kako se kod redoks-reakcija mijenja stupanj oksidacije atoma, može doći i do promjene broja koordiniranih kisikovih atoma. Potrebne kisikove atome mogu dati (kod procesa oksidacije) ili primiti (kod procesa redukcije) molekule, odnosno ioni vode (kao glavnog otapala u kome se odvijaju kemijske reakcije) ili molčudske vrste koje same mijenjaju stupanj oksidacije u kemijskoj reakciji. Ako se radi o vodi, odnosno njezinim ionima ( $\text{H}^+$  +  $\text{OH}^-$ ) kao donorima i akceptorima kisikovih atoma, onda općenito vrijedi ovo:

(a) u kiseloj otopini je akceptor kisikova atoma (odnosno iona) vodikov ion ( $\text{H}^+$ ), dok je donor kisikova atoma (odnosno iona) molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , što bismo shematski (ne ulazeći u mehanizam tog procesa, v. str. 470) mogli prikazati ovako:



#### 8.4. Složene reakcije

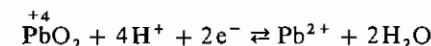
(b) u lužnatoj otopini je akceptor kisikova atoma (odnosno iona) molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , a donor je ion  $\text{OH}^-$ :



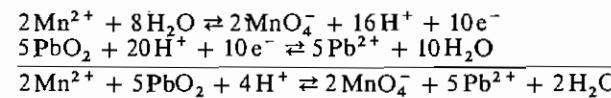
Na primjer, u kiseloj otopini možemo hidratizirani ion  $\text{Mn}^{2+}$  (bjedorođičasta otopina) oksidirati čvrstom olovo(IV)-oksidom,  $\text{PbO}_2$ , u permanganat-ion,  $\text{MnO}_4^-$  (ljubičasta otopina). Rastavimo taj redoks-proces najprije na proces oksidacije i proces redukcije. Oksidacijski broj mangana u ionu  $\text{Mn}^{2+}$  jest +2, a u ionu  $\text{MnO}_4^-$  je +7. Dakle, ion  $\text{Mn}^{2+}$ , kada se oksidira u ion  $\text{MnO}_4^-$ , otpušta 5 elektrona uz vezanje 4 kisikova atoma:



Elektrone prima oksidacijsko sredstvo  $\text{PbO}_2$ , odnosno atom olova s oksidacijskim brojem +4 i reducira se u ion  $\text{Pb}^{2+}$  s oksidacijskim brojem +2, tj. atom olova u  $\text{PbO}_2$  prima 2 elektrona uz otpuštanje 2 kisikova atoma:



Da uravnotežimo te dvije jednadžbe s obzirom na broj izmijenjenih elektrona, moramo prvu pomnožiti s 2 a drugu s 5:

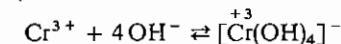


Kontrolirajmo sada odgovara li ta jednadžba osnovnim uvjetima:

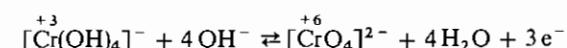
- (1) Broj atoma: lijevo 2Mn, 5Pb, 10O i 4H; desno 2Mn, 5Pb, 10O i 4H;  
 (2) Zbroj električnih naboja: lijevo +4 + 4 = +8; desno -2 + 10 = +8;

(3) promjena oksidacijskog broja:  $2\text{Mn}^{2+}$  u  $2\overset{+7}{\text{Mn}}$  je promjena +10;  $5\overset{+4}{\text{Pb}}$  u  $5\overset{+2}{\text{Pb}}^{2+}$  je promjena +10. Dakle, točna je gornja sumarna jednadžba.

6. U lužnatoj otopini možemo kromove(III) soli oksidirati vodik-peroksidom u kromat (koji daje žutu otopinu). U lužnatoj otopini kromovih(III) soli postoji kromit-ion,  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ :

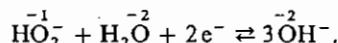


Oksidacijom u kromat-ion,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{OH})_4]^-$ , povisuje se stupanj oksidacije kromova atoma za +3, tj. kromov atom otpušta 3 elektrona i  $4\text{H}^+$ , koji se vežu u lužnatoj otopini sa  $4\text{OH}^-$  u  $4\text{H}_2\text{O}$ :

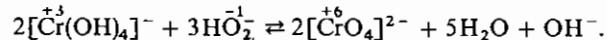
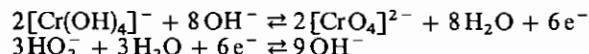


Ta tri elektrona prima oksidacijsko sredstvo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . U  $\text{H}_2\text{O}_2$  je, kako znamo, stupanj oksidacije kisikova atoma -1. Primanjem elektrona može se taj stupanj oksidacije sniziti na najnižu vrijednost -2. Kako je u lužnatoj otopini slaba

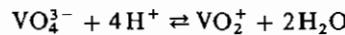
kiselina  $H_2O_2$  ionizirana na hidrogenperoksid-ion,  $HO_2^-$ , to se on primanjem 2 elektrona reducira u hidroksid-ion:



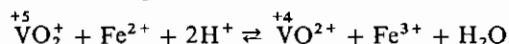
Da uravnotežimo te dvije jednadžbe, moramo prvu pomnožiti sa 2 a drugu s 3:



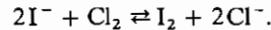
7. Vježbom možemo stići toliku rutinu pa nam nije potrebno ovakvo raščlanjivanje složenih kemijskih reakcija da bismo napisali odgovarajuću sumarnu jednadžbu kemijske reakcije. Svakako to nije potrebno kod jednostavnijih kombiniranih reakcija. Uzmimo, npr., redukciju kiselih otopina vanadata s otopinom željezo(II)-sulfata. U kiselim otopinama vanadata (soli vanadatne kiseline,  $H_3VO_4$ ) postoji vanadan-ion  $VO_2^{+}$ :



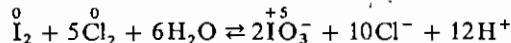
(u jako kiselim otopinama postoji vjerojatno i ion  $VO_3^{4+}$ ). Redukcijom s ionom  $Fe^{2+}$  prelazi ion  $VO_2^+$  — primivši 1 elektron — u vanadil-ion,  $VO_2^{4+}$ :



8. Dodamo li otopinama jodida vodene otopine elementarnog klorja, najprije se izluči smeđi elementarni jod zbog redoks-procesa:



Dodamo li sada klorne vode u velikom suvišku, nestaje smeđi talog elementarnog joda jer se dalje oksidira u bezbojni jodat,  $IO_3^-$ :



Pri tom se stupanj oksidacije jodova atoma povisuje za + 5, a klorova snizuje za - 1.

9. Zagrijavamo li otopinu nitritne kiseline,  $HNO_2$ , nastaje nitratna kiselina,  $HNO_3$ , a iz otopine izlazi plin dušik-monoksid,  $NO$  (koji se odmah s kisikom iz zraka oksidira u smeđi  $NO_2$ ). Stupanj oksidacije dušikova atoma u  $HNO_2$  jest + 3, u  $HNO_3$  + 5, a u  $NO$  je + 2. Vidimo da se nitritna kiselina zagrijavanjem istodobno oksidala u nitratnu kiselinsku i reducirala u dušik-monoksid. Ovakav redoks-proces, kod koga se ista tvar i oksidira i reducira, tj. fungira kao oksidacijsko i reduksijsko sredstvo, nazivamo *disproporcionaljanjem ili dismutacijom*. Dakle, nitritna se kiselina zagrijavanjem disproporcionaljuje na nitratnu kiselinsku i dušik-monoksid. Očito je da se jedna molekula  $HNO_2$  može oksidirati samo na račun drugih molekula  $HNO_2$ , koje se onda reduciraju. Kako se prilikom oksidacije  $HNO_2$  u  $HNO_3$  mijenja stupanj oksidacije za 2, a pri redukciji

$HNO_2$  u  $NO$  za 1, to su za oksidaciju 1 molekule  $HNO_2$  potrebne 2 molekule  $HNO_2$ . Drugim riječima, 3 molekule  $HNO_2$  daju disproporcionaljanjem 1 molekulu  $HNO_3$  i 2 molekule  $NO$ :

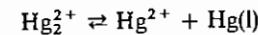


tj. oslobođena 2 vodikova i 1 kisikov ion daju 1 molekulu vode.

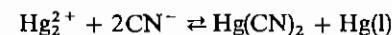
10. Analognu reakciju disproporcionaljanja imamo pri zagrijavanju čvrstog kalij-klorata,  $KClO_3$ . Kalij-klorat se disproporcionaljuje u kalij-perklorat,  $KClO_4$  i kalij-klorid,  $KCl$ . Pri oksidaciji  $KClO_3$  u  $KClO_4$  povisuje se stupanj oksidacije klorova atoma za 2, a pri redukciji  $KClO_3$  u  $KCl$  snizuje se za 6. Dakle, 1 jedinka  $KClO_3$  može oksidirati 3 jedinke  $KClO_3$  u  $KClO_4$ :



11. Primjere disproporcionaljanja iona imamo u otopinama živinih(I) soli. U tim otopinama postoji ion  $Hg_2^{2+}$ , koji stoji u dismutacijskoj ravnoteži s višim stupnjem oksidacije  $Hg^{2+}$  i nižim stupnjem oksidacije  $Hg$ :



Dodamo li, dakle, otopini živine(I) soli neke tvari, koja se veže s ionom  $Hg^{2+}$  i tako ga uklanja iz ravnoteže, prema Le Chatelierovu principu mora se ravnoteža pomocići nadesno, tj. ion  $Hg_2^{2+}$  mora se disproporcionaljiti na ion  $Hg^{2+}$  i elementarnu  $Hg$ . Takav slučaj imamo, npr., kad otopini živine(I) soli dodamo otopine kalij-cijanida, pri čemu se izluči elementarna živa u obliku sivog taloga (vrlo sitnih kapi):

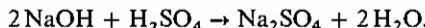


Naime, znamo, da je  $Hg(CN)_2$  vrlo slabi elektrolit, te je koncentracija iona  $Hg^{2+}$  u prisutnosti iona  $CN^-$  vrlo malena.

## 8.5. REAKCIJE U OTOPINAMA – EKVIVALENTNA JEDINKA

Većina kemijskih reakcija provodi se u otopinama. Pri tome se često postupa tako da se određenom volumenu otopine jednog reaktanta doda jednak volumen otopine drugog reaktanta, koliko je upravo potrebno da oba reaktanta kvantitativno kemijski reagiraju (tzv. *završna točka*) i daju određen produkt. Brojčani odnos jedinki, tj. odnos množina jedinki u završnoj točki, koje sudjeluju u takvoj kemijskoj reakciji, slijedi iz kemijske jednadžbe te reakcije (v. str. 79). Hoćemo li, dakle, da reaktanti potpuno međusobno reagiraju, broj odnosno množine njihovih jedinki u otopinama moraju odgovarati jednakosti kemijske reakcije, odnosno te množine jedinki moraju biti međusobno ekvivalentne u točki *ekvivalencije* (završnoj točki titracije).

**8.5.1. Protolitičke reakcije.** Na primjer, natrij-hidroksid reagira u protolitičkoj reakciji neutralizacije sa sulfatnom (sumpornom) kiselinom prema jednadžbi:



Vidimo da je svaka reagirajuća jedinka od  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ekvivalentna dvjema jedinkama od  $\text{NaOH}$ . Znači da su množine jedinki od ta dva reaktanta ekvivalentne kada je množina jedinki  $\text{NaOH}$  dva puta veća od množine jedinki od  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tj.

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

Recimo,  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol}$  ekvivalentno je sa  $n(\text{NaOH}) = 2 \cdot 1 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$ .

Imamo li, dakle, otopine  $\text{NaOH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , za njihove koncentracije vrijedi s obzirom na jednadžbu (7-10):

$$\begin{aligned} c(\text{NaOH}) &= n(\text{NaOH}) / V(\text{NaOH}) \\ c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= n(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{H}_2\text{SO}_4) \end{aligned}$$

Množine jedinki  $\text{NaOH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  su ekvivalentne kada je  $n(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , što uvršteno u prvu jednadžbu daje:

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

a to uvršteno u drugu jednadžbu daje:

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

Ako je, na primjer:

$$\begin{aligned} c(\text{NaOH}) &= 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0,3 \text{ mol dm}^{-3} \\ V(\text{NaOH}) &= 30 \text{ cm}^3 = 0,03 \text{ dm}^3, \end{aligned}$$

onda je potrebno dodati u  $30 \text{ cm}^3$  otopine  $\text{NaOH}$  da se reakcija neutralizacije potpuno provede (točka ekvivalencije):

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

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,03 \text{ dm}^3}{2 \cdot 0,3 \text{ mol dm}^{-3}} = 0,005 \text{ dm}^3 = 5 \text{ cm}^3.$$

Obratno, ako su poznati *ekvivalentni volumeni*  $V(\text{NaOH})$  i  $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$  (dobiveni postupkom titracije), može se izračunati  $c(\text{NaOH})$  ili  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  kada je jedna od tih koncentracija poznata.

Ako su koncentracije od  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NaOH}$  iste:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}),$$

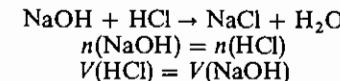
tada je:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = V(\text{NaOH}) / 2.$$

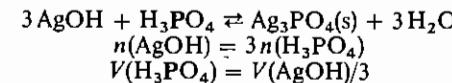
Drugim riječima, za neutralizaciju otopine  $\text{NaOH}$  nekog volumena potrebno je dodati otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  iste koncentracije volumena jednakog polovici volumena otopine  $\text{NaOH}$ . Naravno da to vrijedi i za svaku drugu *diprotonsku kiselinu* (npr.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  itd.) i *monoprotonku bazu* (npr.  $\text{KOH}$ ,  $\text{AgOH}$ ,  $\text{NH}_3$  itd.; baza je protonakceptor; v. str. 428).

## 8.5. Reakcije u otopinama

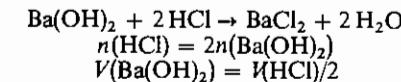
Analognim razmatranjem lako je pokazati da za *monoprotonske kiseline* (npr.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  itd.) vrijedi na primjer:



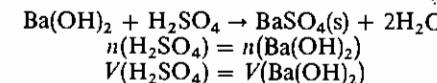
kada je  $c(\text{NaOH}) = c(\text{HCl})$ . Za *triprotonske kiseline* (npr.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  itd.) imamo na primjer:



kada je  $c(\text{AgOH}) = c(\text{H}_3\text{PO}_4)$ . Isto vrijedi i za reakciju *diprotonske baze* (npr.  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  itd.; naime  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hidrolizira:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(g)$ ) s monoprotonskom ili diprotonskom kiselinom, na primjer:



kada je  $c(\text{Ba(OH)}_2) = c(\text{HCl})$ . Ili:



kada je  $c(\text{Ba(OH)}_2) = c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

Kako je svaka protolitička reakcija prijelaz protona s kiselinom na bazu (v. str. 393), to neutralizaciju baze kiselinom i obratno možemo općenito prikazati jednadžbom:



Prema tome, u reakciji neutralizacije jedan je proton ( $\text{H}^+$ ), koji ionizacijom daje jedinku kiseline, ekvivalentan jednom hidroksid-ionu ( $\text{OH}^-$ ), koji ionizacijom daje jedinku baze. Definiramo li, dakle, jedinku kiseline kao jedinku koja u protolitičkoj reakciji daje jedan proton, a jedinku baze kao jedinku koja daje jedan hidroksid-ion (tj. prma jedan proton), onda su te dvije jedinke međusobno ekvivalentne i nazivamo ih *ekvivalentnim jedinkama*. Dakle, ekvivalentna jedinka kiseline (ili baze) jest ona jedinka koja u određenoj protolitičkoj reakciji daje (ili veže) proton.

Primijenimo li tu definiciju ekvivalentne jedinke kiseline i baze, onda su:

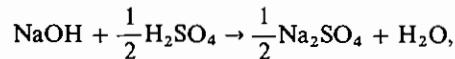
a) ekvivalentne jedinke kiseline, na primjer:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ;  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_3$ ;  $\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\frac{1}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\frac{1}{3}\text{H}_3\text{AsO}_3$  itd.

b) ekvivalentne jedinke baza, na primjer:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{AgOH}$ ,  $\text{TlOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ;  $\frac{1}{2}\text{Ba(OH)}_2$ ;  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$  itd.

U kemijskoj praksi (naročito u analitičkoj kemiji) još se često upotrebljava pojam ekvivalentne jedinke. Naime, koristeći se ekvivalentnom jedinkom ekvi-

valentni volumeni otopina bilo koje kiseline i baze jednaki su u točki ekvivalencije ako su koncentracije ekvivalentne jedinice kiseline i baze jednake, i obratno.

Uzmimo kao primjer navedenu reakciju neutralizacije otopine NaOH otopinom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Iz definicije ekvivalentne jedinice kiseline i baze slijedi:



odnosno u točki ekvivalencije je:

$$n(\text{NaOH}) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right),$$

pa je s obzirom na jednadžbu (7-10):

$$c(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH})/V(\text{NaOH})$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)/V(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

tj.:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

Iz te jednadžbe slijedi da je:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = V(\text{NaOH}),$$

kada je

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = c(\text{NaOH}),$$

i obratno. Ili općenito, ako kiselina A daje z<sub>A</sub> protona a baza B prima z<sub>B</sub> protona, onda je ekvivalentna jedinka kiseline  $\frac{1}{z_A}A$  a baze  $\frac{1}{z_B}B$ . Kako su množine tih jedinki u točki ekvivalencije jednake:

$$n\left(\frac{1}{z_A}A\right) = n\left(\frac{1}{z_B}B\right),$$

to (analogno gornjem izvodu) vrijedi odnos:

$$c\left(\frac{1}{z_A}A\right) \cdot V(A) = c\left(\frac{1}{z_B}B\right) \cdot V(B). \quad (8-1)$$

Dakle, koncentracije ekvivalentnih jedinki kiseline i baze odnose se obrnuto kao ekvivalentni volumeni. Drugim riječima, iz poznatih ekvivalentnih volumena vrlo jednostavno izračunamo koncentraciju ekvivalentnih jedinki kiseline (ili baze) kada je poznata koncentracija ekvivalentne jedinke baze (ili kiseline).

Neka je, na primjer, u reakciji neutralizacije otopine HCl otopinom Ba(OH)<sub>2</sub> utrošeno 17,86 cm<sup>3</sup> otopine Ba(OH)<sub>2</sub> na 25,00 cm<sup>3</sup> otopine HCl i neka je

$$c(\text{HCl}) = 0,15 \text{ mol dm}^{-3},$$

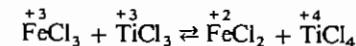
onda je:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2\right) \cdot V(\text{Ba}(\text{OH})_2) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

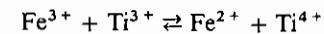
$$c\left(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2\right) = 0,15 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 25 \text{ cm}^3 / 17,86 \text{ cm}^3 = 0,21 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2\right) = 0,21 \text{ mol dm}^{-3}.$$

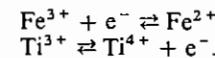
**8.5.2. Redoks-reakcije.** Kod redoks-reakcije (v. str. 423) dolazi do prijelaza elektrona s elektronondonora — reduksijskog sredstva — na elektronakcepto — — oksidacijsko sredstvo. Drugim riječima, elektronondonorski atom (reduksijskog sredstva) poviše oksidacijski broj, a oksidacijski se broj elektronakceptorskog atoma (oksidacijskog sredstva) sniže. Na primjer, redoks-reakciju između FeCl<sub>3</sub> kao oksidacijskog sredstva i TiCl<sub>3</sub> kao reduksijskog sredstva možemo prikazati jednadžbom:



ili:



odnosno:



Prema tome, jedna jedinka FeCl<sub>3</sub>, odnosno Fe<sup>3+</sup> ekvivalentna je jednoj jedinki TiCl<sub>3</sub>, odnosno Ti<sup>3+</sup>, pa je u točki ekvivalencije:

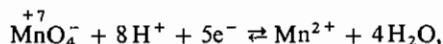
$$n(\text{FeCl}_3) = n(\text{TiCl}_3),$$

što analogno prethodnim izvodima s obzirom na jednadžbu (7-10) daje:

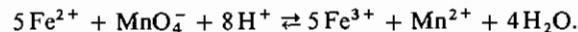
$$c(\text{FeCl}_3) \cdot V(\text{FeCl}_3) = c(\text{TiCl}_3) \cdot V(\text{TiCl}_3).$$

Znači, kada su poznati ekvivalentni volumeni V(FeCl<sub>3</sub>) i V(TiCl<sub>3</sub>), može se izračunati koncentracija jednog od reaktanata, npr. c(FeCl<sub>3</sub>), ako je poznata koncentracija c(TiCl<sub>3</sub>).

Uzmimo nadalje kao primjer redoks-reakciju koja se odvija u kiseloj otopini (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) između FeSO<sub>4</sub> kao reduksijskog sredstva i KMnO<sub>4</sub> kao oksidacijskog sredstva. Dakle, elektronondonor je ion Fe<sup>2+</sup> koji se oksidira u ion Fe<sup>3+</sup>, a elektronakceptor je ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> koji se reducira u ion Mn<sup>2+</sup>:



tj.:



Vidimo da je svaka jedinka  $5\text{Fe}^{2+}$ , odnosno  $5\text{FeSO}_4$  ekvivalentna jednoj jedinki  $\text{MnO}_4^-$ , odnosno  $\text{KMnO}_4$ , pa je u točki ekvivalencije:

$$n(5\text{FeSO}_4) = n(\text{KMnO}_4),$$

a odatle je:

$$c(5\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)/5 = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4).$$

Ta jednadžba omogućuje da se izračuna, na primjer,  $c(5\text{FeSO}_4)$  iz ekvivalentnih volumena  $V(\text{FeSO}_4)$  i  $V(\text{KMnO}_4)$ , kada je poznata  $c(\text{KMnO}_4)$ .

Iz navedene jednadžbe redoks-reakcije isto tako proizlazi da je jedna jedinka  $\text{MnO}_4^-$ , odnosno  $\text{KMnO}_4$  ekvivalentna pet jedinki  $\text{Fe}^{2+}$ , odnosno  $\text{FeSO}_4$ , pa je u točki ekvivalencije:

$$n(\text{FeSO}_4) = 5n(\text{KMnO}_4),$$

a odatle je:

$$c(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)/5 = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4).$$

Iz tog odnosa možemo izračunati  $c(\text{FeSO}_4)$  iz ekvivalentnih volumena  $V(\text{FeSO}_4)$  i  $V(\text{KMnO}_4)$  kada je poznata  $c(\text{KMnO}_4)$ .

Vidimo, dakle, da vrijednost koncentracije ( $c$ ) određene tvari ovisi o izboru jedinke, tj. jedinka mora biti točno određena (npr.  $\text{FeSO}_4$  ili  $5\text{FeSO}_4$ ).

Kako je, nadalje, u gornjem primjeru redoks-reakcije jedna jedinka  $\text{KMnO}_4$  ekvivalentna pet jedinki  $\text{FeSO}_4$ , onda je jedna jedinka  $\text{FeSO}_4$  ekvivalentna jednoj jedinki  $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ , pa je:

$$n(\text{FeSO}_4) = n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right),$$

a odatle je:

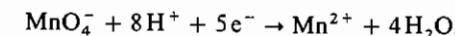
$$c(5\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)/5 = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4).$$

Prema tome, i iz ovog odnosa, koji slijedi iz reakcijske jednadžbe, možemo izračunati  $c(\text{FeSO}_4)$  kada je poznata  $c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$ .

Dodatak zaključka dolazimo i na ovaj način: Iz parcijalnih jednadžbi gornje redoks-reakcije, tj. iz jednadžbe oksidacije



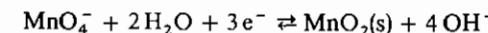
i jednadžbe redukcije



vidimo da jedna jedinka  $\text{Fe}^{2+}$  (odnosno  $\text{FeSO}_4$ ) daje jedan elektron, a jedna jedinka  $\text{MnO}_4^-$  (odnosno  $\text{KMnO}_4$ ) prima pet elektrona. Prema tome, u ovoj redoks-reakciji jedna je jedinka  $\text{Fe}^{2+}$  (odnosno  $\text{FeSO}_4$ ) ekvivalentna jednoj jedinki  $\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-$  (odnosno  $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ ).

Možemo, dakle, općenito zaključiti da je u redoks-reakciji ona jedinka oksidacijskog sredstva koja prima jedan elektron ekvivalentna jedinki reduksijskog sredstva koja daje jedan elektron. Odatle možemo definirati ekvivalentnu jedinku oksidacijskog sredstva (ili reduksijskog sredstva) kao onu jedinku koja u određenoj redoks-reakciji prima (ili daje) jedan elektron. Dakle, definiranje ekvivalentne jedinke ovisi o redoks-reakciji.

Tako je, na primjer, ekvivalentna jedinka kalij-permanganata  $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$  u svakoj redoks-reakciji u kojoj se  $\text{Mn}(+7)$  reducira u  $\text{Mn}^{2+}$  (kao u navedenom primjeru). Međutim, u svakoj redoks-reakciji u kojoj se  $\text{Mn}(+7)$  reducira u  $\text{Mn}(+4)$  (neutralna i lužnata otopina):



je ekvivalentna jedinka kalij-permanganata  $\frac{1}{3}\text{KMnO}_4$ , kao, na primjer, u redoks-reakciji:



Prema tome, kada je poznat redoks-sistem (v. str. 386), može se definirati njegova ekvivalentna jedinka, tj. ekvivalentna jedinka tvari koja služi kao oksidacijsko odnosno reduksijsko sredstvo (v. tablicu 8-II).

Izračunajmo, na primjer, koliko kalij-dikromata mora biti u  $1\text{dm}^3$  otopine te soli koncentracije

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Iz jednadžbe (7-10) i (4-3) slijedi:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7),$$

pa je:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 49,032 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ dm}^3$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4,9032 \text{ g.}$$

Uzmimo sada općenito da jedna jedinka oksidacijskog sredstva O prima  $z_0$  elektrona, a jedna jedinka reduksijskog sredstva R daje  $z_R$  elektrona; onda su

TABLICA 8-II  
Neki redoks-sistemi s odgovarajućim ekvivalentnim jedinkama

Redoks-sistem	Ekvivalentna jedinka	Molarna masa; M/g mol <sup>-1</sup>
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$	31,608
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	$\frac{1}{3}\text{KMnO}_4$	52,679
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{3}\text{K}_2\text{CrO}_4$	64,733
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	49,032
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{6}\text{KBrO}_3$	27,834
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	332,24
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	$\frac{1}{2}\text{I}_2$	126,91
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{8}\text{As}_4\text{O}_6$	49,460
$2\text{CO}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63,033
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,01
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	$\frac{1}{2}\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112,81
$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	$\text{TiCl}_3$	154,26

odgovarajuće ekvivalentne jedinke  $\frac{1}{z_O} \text{O}$  i  $\frac{1}{z_R} \text{R}$ . U točki ekvivalencije je

$$n\left(\frac{1}{z_O} \text{O}\right) = n\left(\frac{1}{z_R} \text{R}\right),$$

pa je s obzirom na jednadžbu (7-10):

$$c\left(\frac{1}{z_O} \text{O}\right) \cdot V(\text{O}) = c\left(\frac{1}{z_R} \text{R}\right) \cdot V(\text{R}). \quad (8-2)$$

Iz tog odnosa općenito možemo izračunati bilo koju od veličina ako su ostale tri poznate.

Izračunajmo, na primjer, masu iona  $\text{Fe}^{2+}$  u  $25 \text{ cm}^3$  otopine ako je za postizavanje točke ekvivalencije utrošeno  $35 \text{ cm}^3$  otopine  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  koncentracije

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}. \text{ Iz jednadžbe (8-2) slijedi:}$$

## 8.5. Reakcije u otopinama

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$$

$$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 35 \text{ cm}^3 = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot 25 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 0,14 \text{ mol dm}^{-3},$$

pa je primjenom jednadžbe (7-10) i (4-3):

$$m(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = 0,14 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 55,847 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,025 \text{ dm}^3$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = 0,1955 \text{ g.}$$

Na kraju treba spomenuti da se u kemijskoj praksi (naročito u analitičkoj kemiji) još uvijek upotrebljavaju neke zastarjele jedinice koje su zakonom za branjene. Zato ćemo pokazati koji odnos postoji između tih zastarjelih fizičkih veličina i jedinica i onih u SI, o kojima smo prethodno govorili.

Iako je SI-jedinica za množinu (količinu tvari) »mol« a za koncentraciju »mol  $\text{m}^{-3}$ «, još uvijek se koriste »broj grammolova« i »broj gramekvivalenta« za količinu tvari i »molaritet« i »normalitet« za koncentraciju.

Broj grammolova je brojčana vrijednost množine izražene molom, tj.:  
broj grammolova =  $n/\text{mol}$ .

Broj gramekvivalenta je brojčana vrijednost množine izražene molom i podijeljene valencijom, odnosno valencijskim brojem ( $z$ ), tj.:

$$\text{broj gramekvivalenta} = \frac{n/\text{mol}}{z}.$$

Molaritet je brojčana vrijednost koncentracije izražene molom po kubnom decimetru, tj.:

$$\text{molaritet} = c/\text{mol dm}^{-3}.$$

Dakle, zastarjela oznaka, npr. 3 M, tj. za tromolarnu otopinu, jest kratica za otopinu koncentracije

$$c(\text{B}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Normalitet je brojčana vrijednost koncentracije izražene molom po kubnom decimetru i podijeljene valencijskim brojem, tj.:

$$\text{normalitet} = \frac{c/\text{mol dm}^{-3}}{z}.$$

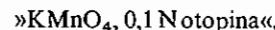
Prema tome, zastarjela oznaka, npr. 2 N, tj. za dvonormalnu otopinu, jest kratica za otopinu koncentracije ekvivalentnih jedinki  $c\left(\frac{1}{z}\text{B}\right) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Na primjer, standardna otopina kalij-permanganata ( $\text{KMnO}_4$ ) koncentracije

$$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

označuje se kao decinormalna otopina sa zastarjelom oznakom



ili



jer se u 1 l otopine nalazi 0,1 gramekvivalent  $\text{KMnO}_4$ . Očito je prednost SI pred zastarjelim načinom označavanja, jer se iz zastarjele oznake normalne otopine ne vidi o kojoj se ekvivalentnoj jedinki radi. To je, međutim, u oznaci koncentracije točno navedeno.

## 8.6. KEMIJSKA KINETIKA

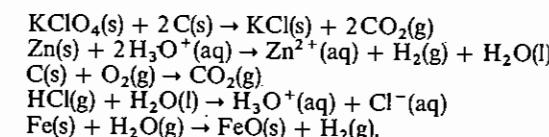
Jednadžba kemijske reakcije prikazuje obično najmanji broj molekula, atoma ili iona reaktanata koji međusobno reagiraju i produkata koji tim reagiranjem nastaju. Te molekule, atomi i ioni mogu međusobno reagirati samo ako dođu u dodir, tj. ako se sudare. Tek u tom slučaju mogu doći do izražaja interatomske, intermolekulske i interionske sile povezavši čestice u nove grupacije — u proekte kemijske reakcije. Dakle, brzina napredovanja kemijske reakcije, odnosno brzina reakcije (u širem smislu) svakako mora ovisiti o broju sudara reagirajućih čestica u jedinici vremena. Kako je broj sudara molekula u sekundi vrlo velik (iz kinetičke teorije plinova dobija se vrijednost od oko  $10^{10}$  sudara jedne molekule u sekundi), očekivali bismo da će brzina svake kemijske reakcije biti velika. Međutim, općenito je poznato da se kemijske reakcije zbivaju različitom brzinom. Tako imamo reakcije koje se završe u tisućinkama i milijuntinkama sekunde, kakva je, npr., reakcija spajanja  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  utjecajem električne iskre. Zatim imamo reakcije kojih trajanje možemo lako mjeriti jer se zbivaju u većim vremenskim intervalima (sekundama, minutama, satima itd.), kao rđanje ili oksidacija željeza. Konačno imamo i vrlo spore reakcije pri sobnoj temperaturi, kao što je spomenuta reakcija spajanja  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$ . Smjesa  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  može stajati i godinama na sobnoj temperaturi a da se ne primijeti da je došlo do spajanja  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$ . Međutim, pri visokoj temperaturi ta ista reakcija je vrlo brza.

Očito je, dakle da brzina kemijske reakcije ne ovisi samo o broju sudara reagirajućih čestica u sekundi već i o uspješnosti sudara čestica. Naime, ne dovode svi sudari između čestica do reakcije, već samo sudari čestica koje imaju dovoljno energije, tzv. čestice sposobne za reakciju. Energija takvih čestica sposobnih za reakciju prelazi određen iznos koji se naziva *energijom aktiviranja*. Samo one čestice koje posjeduju energiju jednaku ili veću od energije aktiviranja mogu sudarom reagirati. Osim toga, kod komplikiranije građenih molekula ili iona utječe na uspješnost sudara i njihova grada. U tom slučaju je sudar molekula uspješan samo ako se molekule sudare sa svojim reaktivnim dijelom. Ovaj utjecaj prostorne grade molekula na uspješnost sudara, a time na brzinu kemijske reakcije, nazivamo *prostornim ili steričkim faktorom*. Prema tome, svaka promjena uvjeta koja povisuje broj sudara molekula u sekundi, kao i uspješnost tih sudara povećava i brzinu kemijske reakcije. Glavni faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije jesu: priroda reaktanata, koncentracija reaktanata, temperatura, površina čvrstih reaktanata, zračenja (valova i čestica), prisutnost stranih tvari (katalizatora).

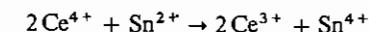
Prije nego počnemo razinatrati faktore koji utječu na brzinu kemijske reakcije moramo još spomenuti da već prema broju faza reaktanata razlikujemo

## 8.6. Kemijska kinetika

homogene i heterogene kemijske reakcije. *Homogena reakcija* je ona koja se događa u homogenom sistemu, tj. u sistemu koji se sastoji od jedne jedine faze. To su reakcije u plinovima i reakcije u otopinama. *Heterogena reakcija* je ona koja se odvija na granicama faza: čvrste faze, čvrste i plinovite faze, čvrste i tekuće faze, tekuće i plinovite faze, te čvrste, tekuće i plinovite faze. Tako su, npr., heterogene reakcije:

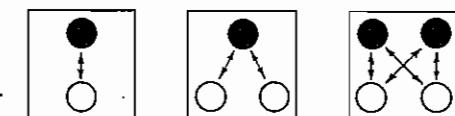


**8.6.1. Utjecaj prirode reaktanata.** Zasad se još ne mogu dati nikakvi općeniti zaključci o utjecaju prirode reaktanata na brzinu reakcije. Obično su reakcije između iona, kod kojih ne dolazi do složenih reakcija, dakle jednostavan prijenos protiona ili prijenos elektrona ili jednostavne kompleksne reakcije, vrlo brze reakcije. Takva je, npr., vrlo brza redoks-reakcija s jednostavnim prijenosom elektrona:



Složene reakcije, taložne reakcije i heterogene reakcije obično su polagane.

**8.6.2. Utjecaj koncentracije reaktanata.** Kazali smo da brzina kemijske reakcije ovisi o broju sudara molekula (atoma ili iona), i to o broju uspješnih sudara. Znači da brzina reakcije ovisi o broju molekula u jedinici volumena, tj. brzina reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata. Imamo li u nekom određenom volumenu jednak broj molekula jednog i drugog reaktanta, npr. po jednu molekulu od svakog, reakciju zbog sudara tih dviju molekula možemo slikovito

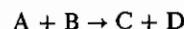


Sl. 8.1. Mogućnost međusobnog sudara različitog broja molekula

prikazati kao što je prikazano na sl. 8.1. Povećamo li broj molekula jednog reaktanta na dvostruko, tj. u našem primjeru na 2 molekule, vidimo da će broj sudara također dvostruko porasti, a to znači da će brzina reakcije dvostruko porasti. Povećamo li zatim i broj molekula drugog reaktanta na dvostruko, tj. u našem primjeru na 2 molekule, tako da sada ukupno reagiraju 4 molekule, vidimo da će se broj sudara učetverostručiti, tj. brzina reakcije će se učetverostručiti. Drugim riječima, brzina kemijske reakcije proporcionalna je koncentraciji reaktanata.

Taj odnos između brzine reakcije i koncentracije reaktanata našli su prvi 1867. norveški učenjaci C. M. GULDBERG i P. WAAGE i formulirali ga u tzv. *zakonu o djelovanju masa*: brzina kemijske reakcije proporcionalna je aktivnim masama reagirajućih tvari. Pod aktivnom masom razumijeva se koncentracija onih reaktanata koji određuju brzinu reakcije (v. str. 454).

Uzmimo općenito jednostavnu reakciju u kojoj molekula tvari A reagira s molekulom tvari B i pri tom nastaju produkti reakcije C i D:



Prema zakonu o djelovanju masa brzina te reakcije u bilo kojem vremenu njezina napredovanja razmjerna je koncentraciji A i koncentraciji B prisutnih u tom vremenu, tj.:

$$v_{\rightarrow} = k[A][B]. \quad (8-3)$$

Ovdje nam uglate zgrade označuju koncentracije (mjesto oznake  $c$ ). Konstanta  $k$  je konstanta brzine reakcije ili koeficijent brzine reakcije i ima vrijednost koja je karakteristična za dočinu reakciju pri određenoj temperaturi. Ona je stvarno mjeru za brzinu reakcije koja napreduje. Ako tvari imaju veliku sklonost da reagiraju, konstanta brzine reakcije velika je, i obratno.

Iz jednadžbe (8-3) izlazi da je konstanta brzine navedene reakcije jednaka:

$$k = \frac{v_{\rightarrow}}{[A][B]}. \quad (8-4)$$

Hoćemo li definirati dimenzije konstante brzine reakcije, moramo najprije definirati brzinu reakcije. Prema danas već »zastarjeloj« (no još uvijek u upotrebi) definiciji brzina reakcije je promjena koncentracije reaktanta ili produkta s vremenom. Kako koncentracija reaktanta opada s vremenom, a koncentracija produkta raste s vremenom, to (trenutnu) brzinu reakcije (s jediničnim koeficijentima) možemo matematički izraziti ovako:

$$v_{\rightarrow} = -\frac{dc(\text{reaktanta})}{dt}, \quad (8-5)$$

odnosno:

$$v_{\rightarrow} = \frac{dc(\text{produkta})}{dt}. \quad (8-6)$$

Međutim, Međunarodna unija za čistu i primjenjenu kemiju (IUPAC) preporučila je nove definicije i nazive za veličine kemijske kinetike (područje fizičke kemije koje se bavi studijem brzine kemijske reakcije). Prema toj preporuci jednadžba (8-6), dana u obliku:

$$v_B = \frac{dc(B)}{dt}, \quad (8-7)$$

definira brzinu prirasta koncentracije tvari B (tj. produkta), a ne brzinu reakcije. Znači da jednadžbe (8-5) i (8-6) definiraju brzinu promjene koncentracije reaktanta ili produkta.

Brzina reakcije (u užem smislu, temeljena na koncentraciji) definirana je jednadžbom:

$$v = \frac{1}{v_B} \cdot \frac{dc(B)}{dt}, \quad (8-8)$$

gdje je  $v_B$  stehiometrijski koeficijent tvari B. Stehiometrijski koeficijent tvari B ( $v_B$ ) jest koeficijent tvari B u reakcijskoj jednadžbi s time da je  $v_B < 0$  za reaktante i  $v_B > 0$  za proekte. Dakle, brzina-reakcije je neovisna (za razliku od brzine promjene koncentracije) o tome koja se vrsta B odabere. Iz jednadžbe (8-8) slijedi da je jedinica brzine reakcije mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Iz jednadžba (8-7) i (8-8) proizlazi da je u slučaju kada je  $v_B = 1$  brzina promjene koncentracije jednaka brzini reakcije. Prema tomu, kada je  $v_B$  različit od 1, preporuča se upotreba jednadžbe (8-8).

Analogno je prema navedenoj preporuci definirana brzina nastajanja tvari B ili brzina prirasta množine tvari B s izrazom

$$\frac{dn(B)}{dt} \quad (8-9)$$

Podijelimo li taj izraz sa stehiometrijskim koeficijentom tvari B ( $v_B$ ), definirana je brzina napredovanja reakcije:

$$J = \frac{1}{v_B} \left( \frac{dn(B)}{dt} \right). \quad (8-10)$$

Prema tome je brzina napredovanja reakcije neovisna o tome koja se vrsta B odabere. Iz jednadžbe (8-10) slijedi da je jedinica brzine napredovanja reakcije mol s<sup>-1</sup>.

Kako je, nadalje, prema spomenutoj preporuci

$$\frac{dn(B)}{v_B} = d\xi, \quad (8-11)$$

gdje je  $\xi$  doseg reakcije, koji je definiran jednadžbom

$$n_B = n_{B(t=0)} + v_B \xi, \quad (8-12)$$

to je brzina napredovanja reakcije, s obzirom na jednadžbu (8-10), jednaka promjeni dosega reakcije s vremenom:

$$J = \frac{d\xi}{dt}. \quad (8-13)$$

U dalnjem tekstu ovog poglavlja koristit ćemo se nazivom »brzina promjene koncentracije« (što je u skladu s preporukom IUPAC), koja je definirana bilo jednadžbom (8-5) bilo jednadžbom (8-6), odnosno (8-7). Kada pak upotrijebimo naziv »brzina reakcije«, podrazumijevat će se općenit pojam napredovanja kemijske reakcije.

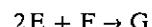
Znači da brzina promjene koncentracije ( $v_{\rightarrow}$ ) ima dimenzije koncentracije podijeljene vremenom. Odatle su dimenzije konstante brzine navedene reakcije (s jediničnim koeficijentima) uvezvi u obzir jednadžbu (8-4):

$$k = \frac{\text{konzentracija/vrijeme}}{(\text{konzentracija})^2}. \quad (8-14)$$

Izrazimo li koncentraciju u uobičajenoj jedinici mol dm<sup>-3</sup>, onda je *jedinica brzine promjene koncentracije*: mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Nadalje je jedinica konstante brzine navedene reakcije uvezši u obzir jednadžbu (8-14):

$$\frac{\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \text{dm}^{-6}} = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

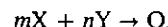
Uzmimo sada neku drugu reakciju, u kojoj dvije molekule reaktanta E reagiraju s jednom molekulom reaktanta F dajući molekulu produkta G:



Da do te reakcije dođe, moraju se odjednom sudariti dvije molekule E i jedna molekula F. Dakle, u zakonu o djelovanju masa mora se koncentracija E pojaviti dva puta, tj. brzina je promjene koncentracije:

$$v_{-} = k [E][E][F] = k [E]^2[F].$$

Ako općenito istodobno reagira m molekula reaktanta X s n molekula reaktanta Y:

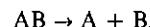


onda je brzina promjene koncentracije jednaka:

$$v_{-} = k [X]^m[Y]^n \quad (8-15)$$

Suma eksponenata m + n naziva se *redom ukupne reakcije*, dok je m red reakcije s obzirom na X, a n je red reakcije s obzirom na Y. Red elementarne (osnovne) reakcije jest *molekularnost reakcije*.

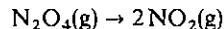
Kemijske reakcije u kojima sudjeluje samo jedan reaktant, tj. samo jedna molekula, npr. raspad ili pretvorba molekule



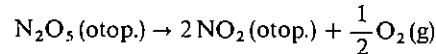
nazivamo *unimolekulskim reakcijama* koje su najčešće *reakcije prvog reda*. Prema tome je brzina promjene koncentracije tvari AB jednaka:

$$v_{-} = k[AB], \quad (8-16)$$

tj. broj molekula koje se raspadaju u unimolekulskoj reakciji u jedinici vremena razmjeran je samom broju prisutnih molekula. Na primjer, reakcija prvog reda je ova reakcija disocijacije:



Isto tako je reakcija prvog reda reakcija raspada N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (otopljenog u ugljik-tetrakloridu):



Brzina te reakcije, odnosno brzina promjene koncentracije od N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dana je ovim izrazom:

$$v_{-} = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5].$$

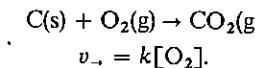
Mjerenjem je nađeno da je kod [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] = 0,17 mol dm<sup>-3</sup> promjena [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] s vremenom, tj. brzina promjene koncentracije N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (kod 30 K) jednaka:

$$v_{-} = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Odatle je konstanta brzine ove reakcije:

$$k = \frac{v_{-}}{[N_2O_5]} = \frac{1,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{0,17 \text{ mol dm}^{-3}} = 8,18 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Međutim, reakcija prvog reda ne mora biti unimolekulska reakcija. Ima reakcija kod kojih reagiraju dva reaktanta, a takva reakcija opet je prvog reda, tj. brzina promjene koncentracije proporcionalna je koncentraciji samo jednog reaktanta. Ta reakcija je *prividno (kvazi ili pseudo) prvog reda*. To su sve reakcije kod kojih je jedan reaktant u suvišku (u velikoj koncentraciji) ili u čistom čvrstom ili čistom tekućem stanju. Koncentracija čvrstog ili tekućeg reaktanta je konstantna, jer se volumen tvari u čvrstom ili tekućem stanju može vrlo malo mijenjati, pa je i broj molekula u jedinici volumena stalan. Tako je brzina reakcije oksidacije ugljika razmjerna samo koncentraciji kisika, jer je ugljik u čvrstom stanju:



Dakle, u izraz za brzinu reakcije, odnosno za brzinu promjene koncentracije ulaze koncentracije samo onih tvari kojih se koncentracije mogu mijenjati, a to su plinovi i otopljenje tvari.

Kemijske reakcije pri kojima reagiraju dvije molekule, bilo od dva ili od jednog reaktanta,

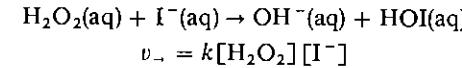


nazivamo *bimolekulskim reakcijama* odnosno *reakcijama drugog reda*. Brzina takve reakcije drugog reda, odnosno brzina promjene koncentracije onda je jednaka:

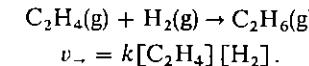
$$v_{-} = k[A][B], \text{ odnosno } v_{-} = k[A]^2. \quad (8-17)$$

Vidimo da je red reakcije jednak sumi eksponenata koncentracija reaktanata. Općenito su reakcije drugog reda odnosno bimolekulске reakcije najbrojnije.

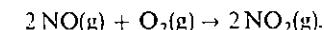
Kao primjer reakcija drugog reda možemo dati ove reakcije:



ili reakcija:



*Trimolekulske reakcije* vrlo su malobrojne jer je vjerojatnost istodobnog sudara više od dvije molekule vrlo malena. Trimolekulska reakcija je, na primjer, reakcija oksidacije dušik(II)-oksida kisikom u dušik(IV)-oksid:



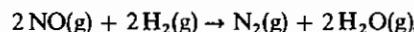
Brzina promjene koncentracije dana je izrazom:

$$v_{\rightarrow} = k [NO]^2 [O_2]$$

i konstanta brzine reakcije kod 660 K iznosi:

$$k = \frac{v_{\rightarrow}}{[NO]^2 [O_2]} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Kao primjer *reakcije trećega reda* jest reakcija redukcije NO vodikom:



jer je eksperimentalno nađeno da je brzina promjene koncentracije određena izrazom:

$$v_{\rightarrow} = k [NO]^2 [H_2].$$

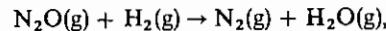
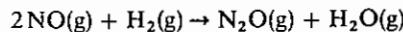
Tako je kod 1 100 K i koncentracije  $[NO] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $[H_2] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  brzina nestajanja NO jednaka  $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Odатле je konstanta brzine reakcije:

$$k = \frac{v_{\rightarrow}}{[NO]^2 [H_2]} = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(1,5 \cdot 10^{-2})^2 (\text{mol dm}^{-3})^2 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k = 4,9 \cdot 10^2 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

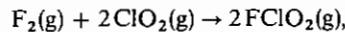
Vidimo, dakle, da reakcija redukcije NO vodikom mora biti složena reakcija od niza jednostavnijih reakcija. Općenito se kompliziranje reakcije, kako smo već naglasili, zbijaju u nizu jednostavnih reakcija — *elementarnih reakcija*. To znači da stohiometrijska jednadžba neke reakcije ne određuje brzinu te reakcije. Brzina složenije reakcije ovisi o najpolaganijoj međureakciji te složene reakcije. Drugim riječima, red složene reakcije ovisi o redu najpolaganije međureakcije.

U navedenoj reakciji redukcije NO vodikom takve bi međureakcije mogle biti:



od kojih je prva polaganija od druge i ona dirigira brzinu ukupne reakcije. Zato je ukupna reakcija trećega reda.

Analogni slučaj imamo kod ove reakcije:



koja nije reakcija trećega reda, kako bismo mogli zaključiti iz ove jednadžbe, već je reakcija drugoga reda:

$$v_{\rightarrow} = k [F_2][ClO_2].$$

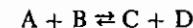
Najčešće eksperimentalno je nađeno da je brzina te reakcije, odnosno brzina promjene koncentracije upravno razmjerna  $[F_2]$  pri konstantnoj  $[ClO_2]$ , i obratno. Tako je kod 250 K i  $[F_2] = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $[ClO_2] = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  brzina

nestajanja fluora jednaka:  $v_{\rightarrow} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Odatle je konstanta brzine ove reakcije:

$$k = \frac{v_{\rightarrow}}{[F_2][ClO_2]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{0,10 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k = 1,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Brzina promjene koncentracije reaktanta s vremenom se smanjuje jer se smanjuje koncentracija reaktanata. No nije to jedini razlog. Naime, ne tek u sve kemijske reakcije samo nepovratno (*irreveribilno*), tj. s lijeve na desnu stranu u smislu reakcijske jednadžbe. Štoviše, u načelu su kemijske reakcije povratne (*reveribilne*), tj. reakcijom nastali produkti takoder uzajamno reagiraju dajući ponovno reaktante. Znači da općenito možemo prikazati kemijsku reakciju ovom jednadžbom:



Reakciju u smjeru  $\rightarrow$  nazivamo *narednom reakcijom*, a reakciju u smjeru  $\leftarrow$  *povratnom reakcijom*. Kako koncentracija produkata reakcije raste tijekom reakcije, to i brzina prirasta koncentracije reaktanata raste s vremenom:

$$v_{\rightarrow} = k[C][D]. \quad (8-18)$$

Prema tome, brzina neke reveribilne reakcije zapravo je *brzina ukupne reakcije*, tj. razlika između brzina elementarne polazne i povratne reakcije:

$$v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow}.$$

Napredovanje sumarne reakcije prestaje kada je brzina napredne reakcije jednaka brzini povratne reakcije:

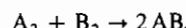
$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}.$$

Drugim riječima, nastupa *dinamička ravnoteža* između reaktanata i produkata kemijske reakcije. Položaj te ravnoteže ovisi, kako ćemo vidjeti, o relativnim veličinama konstanata brzine napredne i povratne reakcije,  $k_{\rightarrow}$  i  $k_{\leftarrow}$ .

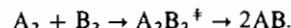
**8.6.3. Utjecaj temperature.** Iz kinetičke teorije plinova znamo (v. str. 53) da je temperatura mjeri srednje kinetičke energije molekula, a odatle i njihove srednje brzine. S porastom temperature raste brzina molekula. Kako, pak, s porastom brzine molekula raste i broj sudara između molekula, onda s porastom temperature raste brzina reakcije. Eksperimentalno je nađeno da se pri porastu temperature za  $10^{\circ}\text{C}$  brzina reakcije udvostruči pa čak i utrostruči. No, ovako veliko povećanje brzine reakcije s tako malim porastom temperature sigurno nije uzrokovo samo porastom broja sudara, odnosno porastom brzine molekula, jer je brzina molekula (kod plinova) razmjerna tek drugom korijenu iz absolutne temperature. Zato odlučujuću ulogu pri utjecaju temperature na brzinu reakcije ima već spomenuta energija aktiviranja. Naime, s porastom temperature, tj. dovodenjem energije, sve veći broj molekula posjeduje onu minimalnu energiju koja im je potrebna da mogu međusobno reagirati — *energiju aktiviranja*. Drugim riječima, s porastom temperature znatno raste odnos *aktiviranih molekula* prema ukupnom broju molekula, a time znatno raste broj uspješnih sudara, odnosno brzina kemijske reakcije.

Pojam uspješnog sudara, a time i brzinu kemijske reakcije tumači teorija *apsolutne brzine reakcije*, odnosno teorija prijelaznog stanja ili aktiviranog kompleksa, koju je razradio američki fizikalni kemičar H. EYRING (1935). Ta teorija temelji se na jednostavnoj teoriji sudara, koja je izvedena iz kinetičke teorije plinova (W. C. McC. LEWIS i C. N. HINSHELWOOD), ali nije mogla zadovoljiti u mnogo slučajeva.

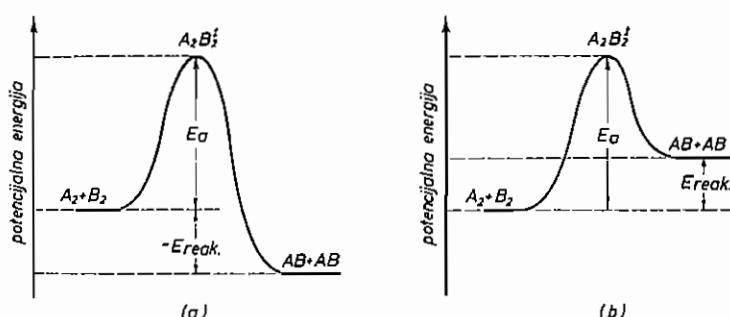
Promotrimo kemijsku reakciju između molekule  $A_2$  i molekule  $B_2$ , koje međusobnim sudarom daju kao produkt reakcije dvije molekule AB:



Prilikom sudara molekula  $A_2$  i  $B_2$  nastaje, međutim, najprije aktivirani kompleks  $A_2B_2^+$  (oznaka  $\ddagger$  se općenito upotrebljava za označivanje aktiviranog stanja). Aktivirani kompleks može se i ponovo natrag raspasti na molekule  $A_2$  i  $B_2$  ili se može raspasti na proizvode reakcije, dvije molekule AB. Takvu reakciju s aktiviranim kompleksom u prijelaznom stanju možemo shematski prikazati ovako:



Prije međusobnog sudara – u početnom stanju – molekule  $A_2$  i  $B_2$  dovoljno su daleko jedna od druge, tako da ne djeluju jedna na drugu. U tom slučaju je potencijalna energija sistema jednaka zbroju potencijalnih energije molekula  $A_2$  i  $B_2$ . Međutim, kada se molekule  $A_2$  i  $B_2$  međusobno sudare, znatno porastu odbojne sile između njihovih elektronskih oblaka. Mora se obaviti rad na sistemu da se elektronski oblaci molekula »zgnječe«. Time raste potencijalna energija sistema i postiže maksimalnu vrijednost, kada nastane iz molekula aktivirani kompleks  $A_2B_2^+$ . Konačno se aktivirani kompleks raspadne na dvije molekule AB. Njihovim međusobnim udaljavanjem smanjuje se potencijalna energija sistema. Promjenu potencijalne energije sistema tijekom reakcije možemo prikazati grafički, kako se vidi na sl. 8.2. Razlika u potencijalnoj energiji između početnog stanja ( $A_2 + B_2$ ) i aktiviranog kompleksa ( $A_2B_2^+$ ) jest energija aktiviranja, koja se mora dovesti molekulama  $A_2$  i  $B_2$  da mogu međusobno reagirati. Stoga je nazivamo energijom aktiviranja reakcije.



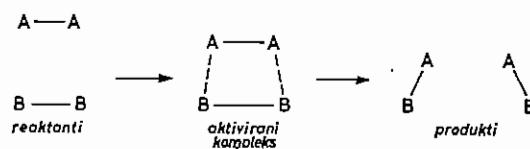
Sl. 8.2. Promjena potencijalne energije za vrijeme reakcije: (a) egzoterme, (b) endoterme

### 8.6. Kemijska kinetika

Energiju aktiviranja namaknu molekule pretvorbom svoje kinetičke energije u potencijalnu energiju. Zato, ako kinetička energija molekula  $A_2$  i  $B_2$  nije dovoljno velika, može se potpuno pretvoriti u potencijalnu energiju njihovim sudarom, ali pri tom neće nastati aktivirani kompleks, već se samo molekule  $A_2$  i  $B_2$  udalje jedna od druge, čime opadne potencijalna energija. Drugim riječima, sudarom molekula  $A_2$  i  $B_2$ , koje nemaju dovoljno veliku kinetičku energiju, one se »penju« uz energijski brije — energijsku barijeru — (v. sl. 8.2), ali ne mogu dostići njezin vrh, već se moraju ponovno »spustiti« niz barijeru udaljavajući se jedna od druge. Ako molekule  $A_2$  i  $B_2$  imaju dovoljno energije, koja se može pretvoriti u potencijalnu energiju a koja odgovara vrhu energijske barijere (aktiviranom kompleksu), one stvaraju aktivirani kompleks, tj. prelaze vrh energijske barijere i nastaju molekule AB. One se udaljuju jedna od druge, odnosno »spuštaju« se niz drugu stranu energijske barijere. Prema tome, doveđemo li sistem od molekula  $A_2$  i  $B_2$  energiju, npr. u obliku topline (povišenjem temperature), to će veći broj molekula  $A_2$  i  $B_2$  prijeći potencijalnu energijsku barijeru u sekundi, tj. brzina reakcije pretvorbe molekula  $A_2$  i  $B_2$  u molekule AB raste s porastom temperature. Što je viša potencijalna energijska barijera, tj. što je veća energija aktiviranja reakcije, to manji broj molekula reaktanata može prijeći u sekundi vrh energijske barijere, to je reakcija sporija.

Ako je potencijalna energija početnog stanja — molekula  $A_2$  i  $B_2$  — veća od potencijalne energije konačnog stanja — molekula AB — dolazi do ukupnog pada potencijalne energije sistema (v. sl. 8.2.a). Drugim riječima, energija koja je jednaka razlici potencijalnih energija početnog i konačnog stanja oslobada se iz sistema, i to obično u obliku topline — toplina reakcije. Znači, ukupna energija ili entalpija sistema se smanjuje,  $\Delta H$  je negativna i reakcija je egzotermna. Ako je obratan slučaj (v. sl. 8.2. b), entalpija sistema se povećava,  $\Delta H$  je pozitivna i reakcija je endotermna. Ako je reakcija reverzibilna, onda se iz sl. 8.2. lako može zaključiti da je u slučaju kada je napredna reakcija egzotermna, povratna reakcija endotermna, i obratno. Nadalje, iz sl. 8.2. vidimo da je u slučaju egzotermne reakcije energija aktiviranja povratne reakcije veća od energije aktiviranja napredne reakcije. Obratno je u slučaju endotermne reakcije.

U ovom kvalitativnom prikazu teorije absolutne brzine reakcije ništa nije rečeno o mehanizmu nastajanja i raspada aktiviranog kompleksa u prijelaznom stanju. Kazali smo da aktivirani kompleks nastane međusobnim sudarom molekula reaktanata koje posjeduju energiju aktiviranja. Osim toga, sigurno je da molekule u času sudara moraju imati određeni raspored atoma da bi uopće mogao nastati aktivirani kompleks. Uzmimo da je duljina veze između atoma u molekuli  $A_2$  manja nego u molekuli  $B_2$ . Dovodenjem energije molekulama  $A_2$  i  $B_2$  raste energija vibracije (titranja) veze između atoma i time raste duljina veze (v. str. 355). Ako se takve molekule međusobno sudare u povoljnem položaju, približe se njihovi atomi toliko da dolazi do stvaranja veze i nastaje aktivirani kompleks. U njemu su, dakle, veze A—A i B—B dulje nego u molekulama  $A_2$  i  $B_2$ , dok je zbog sudara molekula  $A_2$  i  $B_2$  veza A—B sve kraća i čvršća. Ako je energija vibracije dovoljno velika, kidaju se veze A—A i B—B u aktiviranom kompleksu i on se raspada na proizvode reakcije, dvije molekule AB. Shematski možemo taj mehanizam nastajanja i raspada aktiviranog kompleksa prikazati ovako:



Iako aktivirani kompleks posjeduje određenu energiju i konfiguraciju, on je energijski toliko nestabilan da ga je nemoguće uočiti i odrediti njegovu prirodu. Drugim riječima, on ne predstavlja realnu molekulu, već neku vrstu »pseudo-molekula«. No, usprkos tome on je čestica, kako smo kazali, s određenom konfiguracijom i određenom energijom, koja nastaje iz reaktanata i koja se raspada u produkt reakcije. Brzina reakcije je određena jednostavno brojem čestica aktiviranog kompleksa, koje se u jednoj sekundi raspadaju na produkt reakcije. Znači da brzinu reakcije određuje brzina raspada aktiviranog kompleksa. Prema tome, brzina reakcije, odnosno brzina promjene koncentracije aktiviranoga kompleksa ( $v_{-}$ ) jednaka je umnošku od koncentracije čestica aktiviranog kompleksa ( $c^{+}$ ) i učestalosti (frekvencije),  $v$ , odnosno  $k^{+} \cdot c^{+}$  njihovog raspada u proekte reakcije:

$$v_{-} = k^{+} \cdot c^{+}. \quad (8-19)$$

Učestalost raspada ( $v$ ) ovisi o energiji vibracije ( $E_v$ ) veze, a ona ovisi o učestalosti (frekvenciji,  $v$ ) vibracije koja dovodi do kidanja veze u aktiviranom kompleksu. Znači, energija vibracije dana je Planckovom jednadžbom:

$$E_v = hv. \quad (8-20)$$

S druge strane, prema kinetičkoj teoriji plinova (v. str. 53), energija vibracije jednaka je:

$$E_v = k_B T \quad (8-21)$$

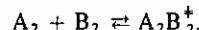
gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Kako je  $k_B = R/L$ , gdje je  $R$  plinska konstanta i  $L$  je Avogadrova konstanta, onda je

$$E_v = k_B T = \frac{R}{L} T \quad (8-22)$$

Iz jednadžba (8-20) i (8-22) izlazi da je frekvencija vibracije veze kod koje dolazi do kidanja veze, odnosno frekvencija raspada aktiviranog kompleksa, jednaka:

$$v = \frac{RT}{hL} \quad (8-23)$$

Aktivirani kompleks ( $A_2B_2^+$ ) je u dinamičkoj ravnoteži s reaktantima ( $A_2$  i  $B_2$ ), tj. brzina napredne reakcije ( $v_{-}$ ) jednaka je brzini povratne reakcije ( $v_{+}$ ):



Znači:

$$v_{-} = k_{-} [A_2] [B_2]$$

$$v_{+} = k_{+} [A_2B_2^+],$$

odnosno:

$$k_{-} [A_2] [B_2] = k_{+} [A_2B_2^+]$$

Odatle izlazi da je:

$$\frac{[A_2B_2^+]}{[A_2][B_2]} = \frac{k_{-}}{k_{+}} = K^{+}, \quad (8-24)$$

gdje je odnos konstanata  $k_{-}/k_{+}$  jednak konstanti  $K^{+}$ , kojom je određen položaj gornje dinamičke ravnoteže i naziva se konstantom ravnoteže (v. str. 436). Iz jednadžbe (8-24) izlazi da je koncentracija aktiviranog kompleksa jednaka:

$$[A_2B_2^+] = K^{+} [A_2] [B_2]. \quad (8-25)$$

Vidjet ćemo (v. str. 566) da postoji ovaj odnos između Gibbsove energije nastajanja aktiviranog kompleksa ( $\Delta^+ G^\ominus$ ) i konstante ravnoteže ( $K^{+}$ ):

$$K^{+} = e^{-\Delta^+ G^\ominus / RT}. \quad (8-26)$$

Kako je, nadalje,  $\Delta^+ G^\ominus$  jednaka (v. str. 559):

$$\Delta^+ G^\ominus = \Delta^+ H^\ominus - T \Delta^+ S^\ominus, \quad (8-27)$$

gdje je  $\Delta^+ H^\ominus$  entalpija i  $\Delta^+ S^\ominus$  entropija aktiviranog kompleksa, to je iz (8-26) i (8-27):

$$K^{+} = e^{-(\Delta^+ H^\ominus - T \Delta^+ S^\ominus) / RT} = e^{-\Delta^+ H^\ominus / RT} e^{\Delta^+ S^\ominus / R} \quad (8-28)$$

Uvrstimo li (8-28) u (8-25), dobijemo:

$$[A_2B_2^+] = e^{-\Delta^+ H^\ominus / RT} e^{\Delta^+ S^\ominus / R} [A_2] [B_2]. \quad (8-29)$$

Uvrstimo li sada (8-29) i (8-23) u jednadžbu (8-19), dobijemo:

$$v_{-} = \frac{RT}{hL} e^{-\Delta^+ H^\ominus / RT} e^{\Delta^+ S^\ominus / R} [A_2] [B_2]. \quad (8-30)$$

Jednadžba (8-30) označuje, dakle, izraz za brzinu reakcije spajanja reaktanata  $A_2$  i  $B_2$  u produkt reakcije  $AB$ . Kako je brzina te reakcije općenito dana ovim izrazom:

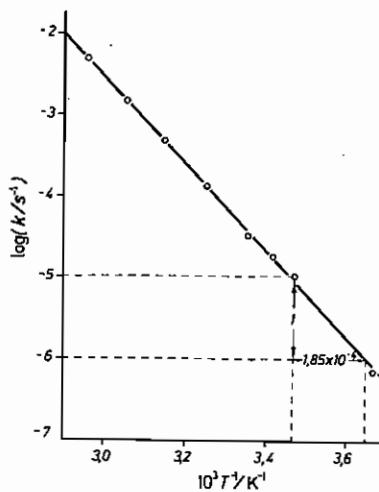
$$v_{-} = k [A_2] [B_2], \quad (8-31)$$

to vidimo usporedbom jednadžbe (8-30) s jednadžbom (8-31) da je konstanta brzine reakcije dana ovom jednadžbom:

$$k = \frac{RT}{hL} e^{-\Delta^+ H^\ominus / RT} e^{\Delta^+ S^\ominus / R} \quad (8-32)$$

Drugim riječima, konstanta brzine reakcije, odnosno brzina reakcije eksponencijalno raste s porastom temperature ( $T$ ). To je već 1889. eksperimentalno utvrdio S. ARRHENIUS, našavši linearni odnos između  $\log k$  i  $1/T$ :

$$\log k = A - \frac{B}{T}, \quad (8-33)$$



Sl. 8.3. Linearni odnos između  $\log k$  i  $1/T$  za reakciju raspada  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Nagib pravca  $= -1/(1,85 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}) = -5400 \text{ K}$

kako je, npr., prikazano na sl. 8.3. za reakciju raspada  $\text{N}_2\text{O}_5$ .  $A$  i  $B$  u Arrheniusovoj jednadžbi (8-33) jesu konstante i jednadžbu (8-33) možemo pisati u eksponencijalnom obliku:

$$k = A' e^{-B/T}, \quad (8-34)$$

odakle izlazi da konstanta brzine reakcije ( $k$ ) eksponencijalno raste s porastom temperature ( $T$ ). Iz kinetičke teorije plinova izlazi prema J. C. MAXWELLU i L. BOLTZMANNU da je udio molekula kojih je energija jednaka energiji aktiviranja ( $E_a$ ) jednak:

$$\frac{N_a}{N_0} = e^{-E_a/RT}, \quad (8-35)$$

gdje je  $N_0$  ukupni broj molekula, a  $N_a$  je broj molekula čija je energija jednaka  $E_a$ . Kako brzina reakcije ovisi o sudarima molekula koje posjeduju energiju jednaku  $E_a$ , to je brzina reakcije, odnosno konstanta brzine reakcije ( $k$ ), razmjerna udjelu molekula  $e^{-E_a/RT}$ , tj.:

$$k = k_m \cdot e^{-E_a/RT}. \quad (8-36)$$

gdje, dakle,  $k_m$  zapravo označuje konstantu brzine reakcije, kada bi sve molekule ( $N_0$ ) sudarom reagirale (tj. maksimalnu konstantu brzine reakcije). Uspoređimo li jednadžbu (8-34) s jednadžbom (8-36), vidimo da je jednadžba (8-36) drugi oblik Arrheniusove jednadžbe i da jednadžbu (8-33) možemo pisati u ovom obliku:

$$\log k = A - \frac{E_a}{2,30 RT}, \quad (8-37)$$

gdje je  $2,30 = \frac{\ln x}{\log x}$ . Znači, iz nagiba pravca u dijagramu » $\log k$  prema  $1/T$ «

(v. sl. 8.3.) možemo izračunati energiju aktiviranja dotične reakcije, jer iz jednadžbe (8-37) izlazi:

$$\text{nagib pravca} = -\frac{E_a}{2,30 R}, \quad (8-38)$$

gdje je  $R$  plinska konstanta.

Iz slike 8.3. izlazi da je nagib pravca jednak  $-5400 \text{ K}$  pa je, s obzirom na jednadžbu (8-38) energija aktiviranja jednaka:

$$E_a = 5400 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2,30 = 103210 \text{ J mol}^{-1}.$$

Uspoređenjem jednadžbe (8-34), odnosno (8-36) s jednadžbom (8-32), vidimo da je energija aktiviranja ( $E_a$ ) jednaka entalpiji aktiviranja ( $\Delta^+H^\ominus$ ). To, međutim, striktno vrijedi za reakcije u kojima sudjeluju čvrste tvari i tekućine, kod kojih je rad izvršen zbog promjene volumena zaneinarijivo mali (v. str. 486). Kod plinova zbog toga dolazi do male razlike, koja je to manja što je niža temperatura. Pri sobnoj temperaturi  $\Delta^+H^\ominus$  je manja od  $E_a$  za otprilike  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Konstanta  $A'$  Arrheniusove jednadžbe (8-34) odgovara s obzirom na jednadžbe (8-32) i (8-36):

$$A' = \frac{RT}{hL} e^{A^+S^\ominus_{IR}}. \quad (8-39)$$

Kako je veličina  $RT/hL$  neovisna o prirodi reaktanata i aktiviranog kompleksa, to konstanta brzine reakcije, odnosno brzina reakcije, ovisi o promjeni entropije ( $\Delta^+S^\ominus$ ) pri prijelazu reagirajućih molekula u aktivirani kompleks — tzv. entropija aktiviranja. Nadeno je da je  $\Delta^+S^\ominus$  negativna vrijednost. Kako je entropija mjera za stupanj nereda sistema (vl. str. 559), to njezina negativna vrijednost pokazuje da je aktivirani kompleks manjeg stupnja nereda (sredeniji sistem) nego što su molekule reaktanata. To je i razumljivo jer aktivirani kompleks nastaje od više molekula, tj. stvaranje aktiviranog kompleksa dovodi do opadanja entropije sistema. Što su molekule reaktanata komplikirane grade, tj. što je u njima veći broj atoma, to više opada entropija sistema ( $\Delta^+S^\ominus$ ), to je manja vjerojatnost uspješnog sudara (sterički faktor), to je manja konstanta  $A'$  u jednadžbi (8-39), odnosno manja je konstanta brzine reakcije pa je sporija reakcija. To ujedno tumači utjecaj spomenutog steričkog faktora na brzinu reakcije, koji je prema Arrheniusu sadržan u konstanti  $A'$  jednadžbe (8-34).

Vidimo, dakle, koliko je važna energija aktiviranja za brzinu kemijske reakcije, a odatle za primjenu neke reakcije u tehniči. Reakcije koje trebaju znatnu energiju aktiviranja ne mogu biti brze reakcije. Zato je zadatača kemijske kinetike odrediti energije aktiviranja i mehanizme pojedinih reakcija.

**8.6.4. Utjecaj površine.** Reaktanti mogu međusobno reagirati samo 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 povećavamo njihovu površinu, odnosno mogućnost uzajamnog kontakta, jer ih prevodimo u molekulsko, odnosno ionsko disperzni sistem. Osim toga udarcima molekula otapala aktiviraju se molekule reaktanata. Zbog toga su reakcije u otopinama reaktanata mnogo brže nego ako su reaktanti pomiješani u čvrstom stanju. Naravno da je brzina reakcije u takvoj čvrstoj smjesi reaktanata

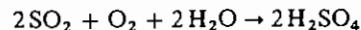
opet to veća što su reaktanti bolje pomiješani i usitnjeni. Tako smjesa kristalića  $HgCl_2$  i  $KI$  uopće ne reagira. No, smrвimo li smjesu tih kristalića i dobro pomiješamo u tarioniku, pojavi se crvenasta boja produkta reakcije  $HgI_2$ . Pomiješamo li konačno otopine od  $HgCl_2$  i  $KI$ , reakcija nastajanja taloga  $HgI_2$  je trenutna.

Zbog utjecaja površine reaktanata na brzinu reakcije heterogene reakcije su polagane. Što je kontaktna površina reaktanata heterogene reakcije veća, to je heterogena reakcija brža. Tako komadi ugljena izgaraju na zraku polagano. No, reakcija između vrlo fine ugljene prašine i zraka eksplozivna je (eksplozije ugljene prašine u rudnicima).

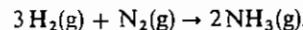
**8.6.5. Utjecaj katalizatora.** Početkom prošlog stoljeća kemičari su opazili da se brzina nekih kemijskih reakcija znatno poveća u prisutnosti čak i vrlo malih količina stranih tvari. Tako je 1823. našao već spomenuti njemački kemičar DÖBEREINER da se vodik i kisik spajaju u vodu čak na sobnoj temperaturi u prisutnosti spužvaste platine. Na temelju toga konstruirao je tzv. Döbereinerov upaljivač. Ovom pojavom ubrzavanja kemijskih reakcija stranim tvarima mnogo se bavio i J. J. BERZELIUS. On je 1835. nazvao tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju *katalizatorima* (kataliein = razoriti, tj. kemijski rastaviti). Zbog toga samu pojavu ubrzavanja kemijske reakcije nazivamo *katalizom*. Dugo se nije mogla razjasniti uloga katalizatora pri ubrzavanju kemijske reakcije. Tako je njemački kemičar W. OSTWALD 1895. usporedio katalizator s uljem u »stroju« kemijske reakcije. Međutim, kasnije je nađeno da katalizator i sam sudjeluje u kemijskoj reakciji, tj. on nije samo »ulje« već i sastavni dio tog »stroja« kemijske reakcije. Zbog izvanredne važnosti katalizatora u kemijskoj industriji, kao i u biokemiji (kemijske reakcije u živim bićima), razvila se do danas *znanost o katalizi*. Za svoj rad na katalizi i brzini reakcije Ostwald' je dobio 1909. Nobelovu nagradu za kemiju.

Da vidimo sada koje su glavne karakteristike katalizatora i katalitičkih reakcija:

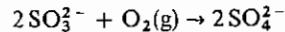
(a) Neka tvar je katalizator za određenu kemijsku reakciju i ne mora katalizirati neku drugu kemijsku reakciju. Tako je dušik-monoksid,  $NO$ , katalizator u poznatoj reakciji spajanja  $SO_2$ ,  $O_2$  i vodene pare u sulfatnu kiselinu kod postupka njezina dobivanja u olovnim komorama. Bez prisutnosti  $NO$  ta je reakcija vrlo spora:



Nadalje, kemijska reakcija spajanja vodika i dušika u amonijak postiže dovoljnu brzinu tek u prisutnosti katalizatora, kao što je smjesa  $Fe_2O_3$  (ili čistog željeza) i  $Al_2O_3$ :

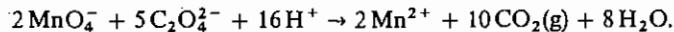


Oksidacija sulfita u sulfat s kisikom iz zraka zbiva se u vodenoj otopini polagano:



Reakcija se znatno ubrza već u prisutnosti tragova  $Cu^{2+}$  (oko  $10^{-9}$  mol dm $^{-3}$  bakar(II)-sulfata!).

Oksidacija oksalata s permanganatom u kiseloj otopini zbiva se polagano:



Međutim, u prisutnosti iona  $Mn^{2+}$  reakcija je momentana.

Koncentrirana otopina čistog vodik-peroksida stabilna je. Nalijemo li je, međutim, na spužvastu platinu, ili na mangan-dioksid, ili na običan pjesak, ili čak na hrapavu staklenu površinu, ona se raspada uz snažno razvijanje kisika:



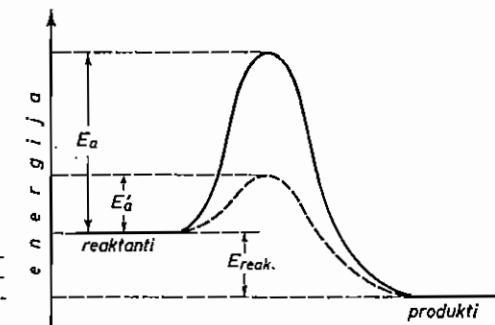
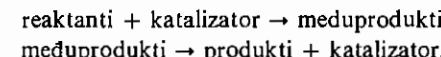
Očito ovdje kao katalizator raspada  $H_2O_2$  djeluje velika površina upotrijebljenih raznih tvari.

(b) Katalizator može ubrzati samo onu reakciju koja je inače moguća, odnosno koja se zbiva i sama od sebe, ali eventualno i beskrajno dugo.

(c) Kad završi reakcija, katalizator ostaje kemijski nepromijenjen. Međutim, fizički on se može promijeniti.

(d) Vrlo male količine katalizatora mogu ubrzavati neku kemijsku reakciju gotovo beskonačno dugo.

(e) Katalizator ubrzava kemijsku reakciju jer stupa u međureakciju s reaktantima. Pri tom kao međuproduct nastaje nestabilan spoj s jedinim od reaktanta, koji onda lakše reagira s drugim reaktantom. Tako nastaje produkt reakcije, a katalizator se oslobođa da bi opet dalje reagirao s prvim reaktantom, itd. Na kraju reakcije zaostanu, dakle, produkt reakcije i kemijski nepromijenjen katalizator. Ovaj mehanizam djelovanja katalizatora mogli bismo ovako shematisirati:



Sl. 8.4. Utjecaj katalizatora na energiju aktiviranja:  $E_a$  = energija aktiviranja nekatalizirane reakcije,  $E'_a$  = energija aktiviranja katalizirane reakcije

Stvaranjem međuproducta katalizator omogućuje drugačije međureakcije, koje zahtijevaju nižu energiju aktiviranja, te se zbog toga i brže zbijaju. Drugim riječima, katalizator snižuje energiju aktiviranja kemijske reakcije, i ona se znatno ubrzava (v. sl. 8.4).

(f) Ima i drugih reakcija kod kojih vlastiti produkt reakcije djeluje kao katalizator. Drugim riječima, reakcija sama sebe katalizira i u tom slučaju govorimo o *autokatalizi*. Takvu autokatalizu imamo, npr., pri spomenutoj oksidaciji oksalata s permanganatom. Reakcijom nastali ion  $Mn^{2+}$  katalizira redoks-

-proces. Zbog toga u početku dodani  $\text{KMnO}_4$  oboji otopinu oksalata ljubičasto i boja se izgubi tek nakon nekog vremena, kada se stvori reakecijom dovoljno iona  $\text{Mn}^{2+}$ . Dodamo li otopini oksalata prije dodatka  $\text{KMnO}_4$  manganove(II) soli, boja  $\text{KMnO}_4$  se zatim odmah gubi, jer već prisutan ion  $\text{Mn}^{2+}$  katalizira redoks-proces. Za takve autokatalitičke reakcije karakteristično je da njihova brzina s vremenom raste (period stvaranja katalizatora), a zatim se opet smanjuje kao i svake druge reakecije.

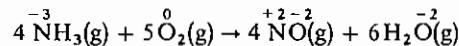
(g) Katalizator samo ubrzava kemijsku reakeciju, ali ne mijenja položaj njezine ravnoteže. To drugim riječima znači da katalizator jednako ubrzava i polaznu i povratnu reakciju (v. sl. 8.4), te na taj način ne može djelovati na položaj ravnoteže reverzibilnog procesa. Ako se, dakle, neka polagana (nekatalizirana) reakecija zaustavi, tj. uspostavi dinamička ravnoteža u kojoj je molni udio reaktanata 10% a produkata reakcije 90%, onda se isto takva ravnoteža uspostavi kada tu istu reakeciju kataliziramo.

Razlikujemo dvije osnovne vrste katalitičkih reakcija: homogenu i heterogenu katalizu. Kod *homogene katalize* nalazi se katalizator molekulski dispergiran u reakecijskom sistemu. Takav slučaj imamo, npr., pri kataliziranju plinske reakcije  $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  s plinovitim NO, zatim pri kataliziranju reakcije oksidacije otopljenog sulsita s kisikom u prisutnosti iona  $\text{Cu}^{2+}$  itd.

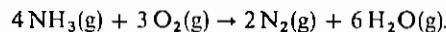
Kod *heterogene katalize* čini katalizator zasebnu fazu. Takve slučajeve katalize imamo pri upotrebi čvrstih katalizatora. To je većina vrlo važnih katalitičkih reakcija velike kemijske industrije. Uz već spomenute anorganske heterogene katalitičke reakcije spajanja  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  pa  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  možemo još navesti kao primjer dobivanje  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , odnosno  $\text{SO}_3$  oksidacijom  $\text{SO}_2$  s  $\text{O}_2$  uz platinski azbest ili  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ili  $\text{V}_2\text{O}_5$  kao katalizatore (tzv. kontaktni postupak dobivanja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Zatim imamo važnu heterogenu katalitičku reakciju pri dobivanju  $\text{HNO}_3$ , odnosno NO oksidacijom  $\text{NH}_3$  s  $\text{O}_2$  uz platinsku mrežicu kao katalizator:



Kod heterogenog kataliza veliku važnost ima površina katalizatora. Na površini katalizatora dolazi do *adsorpcije* reaktanata, tj. nastaje sloj kondenziranog plina debljine jedne molekule (tzv. monomolekulski sloj), koji je u dinamičkoj ravnoteži s ostalim neadsorbiranim plinom. Pri tom može nastati i labilna kemijska veza između adsorbiranih molekula i katalizatora. Na taj način dolaze adsorbirane molekule reaktanata u bolji kontakt, odnosno preko *adsorpcijskog spoja* lakše reagiraju, te se brzina reakcije znatno povećava (energijom adsorpcije smanjuje se energija aktiviranja). Na površini katalizatora nastali produkt reakcije isparava, odnosno difundira u reakcijski prostor. Taj proces difuzije i adsorpcije reaktanata na površini katalizatora, a zatim proces desorpcije i difuzije produkata s površine katalizatora u reakcijsku smjesu, zbiva se kontinuirano. Vidimo, dakle, i veliku važnost difuzije, odnosno faktora o kojima ona ovisi, kod ovakvih heterogenih kataliza. Zbog stvaranja adsorpcijskih spojeva s katalizatorom mogu isti reaktanti uz različite katalizatore dati i različite proekte reakcije, jer različite medureakcije mogu cijeli proces usmjeriti u različitim smjerovima. Tako oksidacijom  $\text{NH}_3$  s  $\text{O}_2$  uz platinu kao katalizator nastaje, kako smo vidjeli, NO. Međutim, ako se uzme bakar kao katalizator, nastaje dušik:

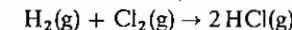


## 8.6. Kemijska kinetika

Heterogeni katalizatori vrlo su osjetljivi na prisutnost čak i tragova stranih tvari koje se jače adsorbiraju na površini katalizatora nego reaktanti. Na taj način adsorbirana strana tvar prijeći adsorpciju reaktanata, tj. sprečava katalitičko djelovanje katalizatora. Za takav katalizator kažemo onda da je *otrovan*, a takve tvari koje inaktiviraju katalizator nazivamo *katalizatorskim otrovima* ili kontaktnim otrovima. Takvi su otrovi za platinske katalizatore  $\text{H}_2\text{S}$ , HCN, CO,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$  itd.

Ima i takvih tvari koje stanovite kemijske reakcije koće, odnosno usporavaju. Takve tvari nazivamo *negativnim katalizatorima* ili *inhibitorma*. Mechanizam njihova djelovanja može biti uglavnom dvojak. Inhibitor poremećuje mehanizam reakcije, kod kojeg se ona normalno zbiva. Tako olovo-tetraetil sprečava izgaranje benzinskih para s kisikom pri visokom tlaku prije nego se smjesa upali električnom iskrom. Zato se olovo-tetraetil dodaje benzinu za pogon motora da sprječi to »prepaljenje« smjese benzina i zraka u cilindru motora. Drugi mehanizam djelovanja inhibitora jest u tome da inaktiviraju pozitivne katalizatore, koji se uvijek mogu naći u tragovima u reakcijskoj smjesi. Tako ioni teških metala već u tragovima kataliziraju raspad otopina vodik-peroksida. Dodamo li, međutim, tim otopinama tvari koje kompleksno vežu te metalne katione, ukoliko time njihovo katalitičko djelovanje i otopina  $\text{H}_2\text{O}_2$  je stabilna. Kao inhibitori u ovom slučaju služe fosfatna kiselina, acetanilid, razne organske kiseline, kao barbiturna i mokraćna kiselina itd.

**8.6.6. Utjecaj zračenja.** Energiju aktiviranja možemo dovesti kemijskoj reakciji u nekim slučajevima i u obliku energije zračenja. Ovakve kemijske reakcije koje se zbivaju utjecajem energije zračenja nazivamo *fotokemijskim reakcijama*. Npr., reakcija spajanja  $\text{H}_2$  i  $\text{Cl}_2$  u mraku veoma je spora:



Izložimo li, međutim, tu smjesu  $\text{H}_2$  i  $\text{Cl}_2$  utjecaju Sunčeve ili magnezijeve svjetlosti, brzina reakcije spajanja tako je velika da dolazi do eksplozije.

Već je 1817. našao T. VON GROTHUSS da je preduvjet za to da odredena vrsta svjetlosti kemijski djeluje, da je sistem koji reagira može primiti, tj. apsorbirati. Drugim riječima, samo je apsorbirana svjetlost fotokemijski aktivna. Znači, neki sistem može biti fotokemijski reaktiv u vidljivom dijelu spektra (u vidljivoj svjetlosti) samo ako sadrži obojenog reaktanta. A taj slučaj i imamo kod navedene reakcije spajanja  $\text{H}_2$  i  $\text{Cl}_2$ , jer je klor žutozelene boje. Na bezbojne reaktante ne može djelovati vidljiva svjetlost, ali može djelovati ono nevidljivo spektralno područje koje reaktanti apsorbiraju. No, uvijek je potrebno da je energija apsorbiranog zračenja barem jednaka energiji aktiviranja dotične reakcije. Tada vrijedi drugi fotokemijski zakon, koji je otkrio 1912. A. EINSTEIN: jedna molekula reaktanta može se aktivirati apsorpcijom jednog kvanta svjetlosti,  $h\nu$ .

Ako molekula reaktanta apsorbira fotone energije  $h\nu$ , molarna je energija tih fotona ili *molarna energija zračenja*:

$$E_m = L h\nu. \quad (8-40)$$

Kako svaka molekula apsorbira jedan foton, to će biti i *molarna apsorbirana energija*:

$$E_m = v \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

U tablici 8-III nalaze se molarne energije zračenja izračunate prema Einsteinovo jednadžbi (8-40). Zastarjeli nazivi za  $E_m$  jesu *ekvivalent svjetlosti* ili *fotokemijski ekvivalent* ili *einstein*.

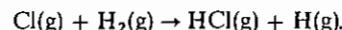
TABLICA 8-III  
Molarne energije zračenja

$\lambda$ nm	Boja	Komplementarna boja	$E_m$ kJ mol <sup>-1</sup>
350	ultraljubičasta	bijela	341,3
400	ljubičasta	žutozelena	298,6
450	modra	žuta	265,6
500	plavozelena	crvena	238,8
550	zelena	purpurna	217,0
600	žuta	modra	199,1
650	narančasta	modrozelena	184,0
700	crvena	modrozelena	170,6
750	tamno crvena	modrozelena	159,3
800	infracrvena	bijela	149,3

U spomenutoj reakciji spajanja vodika i klora fotokemijski aktivan reaktant je žutozeleni klor. Do spajanja klora s vodikom dolazi tako da se najprije klorova molekula apsorpcijom energije raspada na atome:



Nastali atomi klora reagiraju zatim s molekulama vodika:



Oslobodeni vodikovi atomi reagiraju konačno s molekulama klora:



Kako time ponovno nastaju atomi klora, to se lanac tih reakcija nastavlja (tzv. *lančana reakcija*).

Hoćemo li da reakciju cijepanja molekula  $\text{Cl}_2$  izazove svjetlost, molarna energija svjetlosti koju apsorbira klor mora biti jednaka ili veća od  $242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Klor je žutozelene boje, te apsorbira u modrom i ljubičastom dijelu spektra (v. tablicu 8-III). Kako je molarna energija modre svjetlosti veća od  $242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , to je očito da modra svjetlost može izazvati reakciju spajanja  $\text{H}_2$  i  $\text{Cl}_2$ . Međutim, svjetlosti veće valne duljine (npr. od zelene do crvene) to ne mogu, jer imaju premalenu energiju, a osim toga ih klor ne apsorbira.

Zbog lančane reakcije jedan jedini kvant svjetlosti može izazvati nastajanje više tisuća molekula  $\text{HCl}$ . Zato kod takvih fotokemijskih reakcija govorimo o *fotokatalizi*.

Od fotokemijskih reakcija zanimljivih za anorgansku kemiju (za organsku, odnosno biokemiju, osobito je važna fotosinteza ugljikohidrata u biljkama iz  $\text{CO}_2$ , kisika i vode) spomenut ćemo još dvije. To je u prvom redu jedna od najpoznatijih fotokemijskih reakcija, zacrnjenje srebro-bromida, koja je osnova *fotografskog procesa*. Naime, osvjetljenjem srebro-bromida u želatinskoj fotografskoj

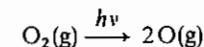
## 8.6. Kemijska kinetika

emulziji raspada se srebro-bromid na srebro i brom. Za taj raspad potrebna je energija od  $99,1 \text{ kJ}$  po molu srebro-bromida:



Prema tablici 8-III taj raspad  $\text{AgBr}$  morala bi proizvesti po sadržaju na energiji veće infracrvena svjetlost. Međutim, srebro-bromid je žukaste boje i zato apsorbira u modrom dijelu spektra. Zbog toga za čisti srebro-bromid nije fotokemijski aktivna svjetlost većih valnih duljina od modre. No, dodamo li srebro-bromidu neke boje koje apsorbiraju kvante svjetlosti ostalog dijela spektra, ove boje prenose apsorbiranu energiju zračenja na srebro-bromid i tako priređena smjesa postaje osjetljiva na ostale spektralne boje (tzv. *senzibiliziranje* srebro-bromida).

Kisik je bezbojan i ne apsorbira vidljivu svjetlost, ali zato snažno apsorbira kratkovalučnu ultraljubičastu svjetlost u spektralnom području od 160 do 180 nm. Pri tom svaki apsorbirani kvant svjetlosti disocira jednu molekulu kisika na dva kisikova atoma:



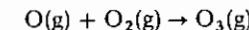
Energija potrebna za disocijaciju 1 mola molekula kisika iznosi  $498,3 \text{ kJ}$ :



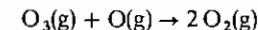
Takvu molarnu energiju imaju kvanti svjetlosti valne duljine od  $240 \text{ nm}$ , jer je prema jednadžbi (8-40):

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{chL}{E_m} \\ \lambda &= \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{498,3 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 10^3 \text{ J kJ}^{-1}} = \\ &= 0,24 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,24 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 10^9 \text{ nm m}^{-1} = 240 \text{ nm}. \end{aligned}$$

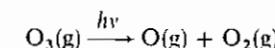
Dakle apsorbirana svjetlost ima veću energiju nego što je potrebno za disocijaciju. Nastali atomi kisika odmah reagiraju s molekulama kisika i nastaju molekule ozona:



Na taj način zbog tih dviju reakcija nastaje u stratosferi ozon. No molekule ozona dalje reagiraju s atomima kisika, nastalim pod utjecajem svjetlosti i time se jedan dio ozona razori:



Kako nove molekule ozona stalno opet nastaju, to se uspostavi ravnoteža, koja uvjetuje postojanje sloja unutar stratosfere. Taj ozonski sloj vrlo je važan za život na zemlji, jer apsorbira destruktivne ultraljubičaste Sunčeve zrake valne duljine od  $240$  do  $300 \text{ nm}$  prije nego što stignu na površinu zemlje. Tom apsorpcijom dolazi do novc fotokemijske reakcije:

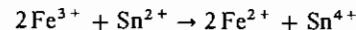


Naravno da se zraćenjem još kraćih valnih duljina (rendgenske-zrake,  $\gamma$ -zrake itd.), odnosno još većih kvarata energije mogu potaknuti i reakcije koje zahitjavaju znatno veće energije aktiviranja.

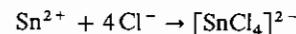
**8.6.7. Mehanizam reakcije.** Već smo nekoliko puta naglasili da jednadžba neke kemijske reakcije prikazuje ukupnu jednadžbu niza pojedinačnih reakcija. Zbog toga nam ukupna jednadžba ne pokazuje mehanizam putem kojeg se zbiva određena kemijska reakcija. Vidjeli smo da tijekom kemijske reakcije nastaju *kratkotrajni meduprodukti*. Stoga možemo kazati da se sve kemijske reakcije zbivaju preko niza prijelaznih stanja. Na temelju kinetičkih podataka (brzina reakcije, red reakcije itd.) možemo samo predložiti mogući mehanizam (ili više mogućih mehanizama) kemijske reakcije.

**Redoks-reakcije** do sada smo isključivo promatrali kao procese kod kojih dolazi do izravnog prijelaza ili premještanja elektrona s jedne molekulске vrste (reducensa) na drugu molekulsku vrstu (oksidans), tj. kao *intermolekulsko premještanje elektrona*. Takav intermolekulski premještaj elektrona vrlo je brz proces i redoks-reakcija je vrlo brza. Razlog je taj što se prema valnoj mehanici elektron nalazi s velikom vjerojatnošću i s druge strane potencijalne energetske barijere (v. sl. 8.2). To jest, elektron zbog svoje vrlo male mase lako »prolazi« kroz potencijalni energetski brije (kao kroz tunel) i brzina reakcije koja je vezana za takav »prolaz kroz tunel« velika je – tzv. *tunelni efekt*.

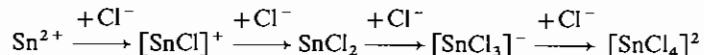
Međutim, mnoge redoks-reakcije su spore iako postoji intermolekulsko premještanje elektrona. Očito je da mehanizam reakcije obuhvaća takve pojedinačne reakcije koje su sporije od izravnog prijelaza elektrona. Osim toga, mnoge redoks-reakcije ne mogu se zbivati putem jednostavnog mehanizma kakav bi proizlazio iz jednadžbe kemijske reakcije. Na primjer, spori proces redukcije otopine željezo(III)-klorida otopinom kositara(II)-klorida obično prikazujemo ovom jednadžbom:



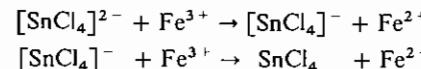
Prema toj jednadžbi reakcija bi se morala dogadati istodobnim sudarom triju čestica istoimenog naboja, što je vrlo nevjerojatno zbog Coulombovih odbojnih sila. Zato je predložen ovaj mehanizam:



i to putem postupnog vezanja iona  $\text{Cl}^-$ :



a zatim

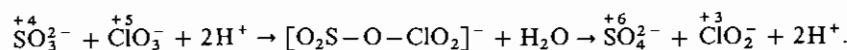


itd.

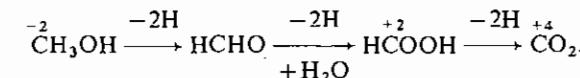
Kod mnogih redoks-reakcija vjerojatno uopće ne dolazi do intermolekulskog premještanja elektrona, već do *intramolekulskog premještanja atoma* stvaranjem kompleksnih meduprodukata. Kako je premještanje atoma znatno polaganje od premještanja elektrona, takve su reakcije spore. Stvaranje kompleksnih meduprodukata iz reaktanata dovodi do *mosnih struktura* koje omogućuju prijelaz atoma.

## 8.7. Primjeri i zadaci

Na primjer, kod reakcije oksidacije sulfit-ionom s klorat-ionom u vodenoj otopini predložen je mehanizam koji obuhvaća nastajanje mosnog kompleksa kao meduproducta. Ovaj se raspada, intramolekulskim premještanjem atoma kisika, na sulfat-ion i klorit-ion:



Takva intramolekulskla premještanja atoma posredstvom kompleksnih meduproprodukata sigurno obuhvaćaju mehanizmi redoks-reakcija u kojima sudjeluju organske tvari. Pretpostavlja se, na primjer, da prilikom oksidacije alkohola kalij-permanganatom nastaju kao meduproducti kompleksi s permanganatom. Njihovim raspadom dolazi do premještanja atoma vodika s molekule koja se oksidira, na primjer:



Kako vidimo, takvim intramolekulskim premještanjem atoma stvarno dolazi do *intramolekulskog premještanja elektrona* kod redoks-reakcija.

**Protolitičke reakcije** zbivaju se isključivo *intermolekulskim premještanjem protiona* s kiseline na bazu. Premještanje protiona obično je vrlo brzo, tako da se u nekim slučajevima pretpostavlja tunelni efekt, usprkos tome što je masa protiona oko 2000 puta veća od mase elektrona. Međutim, mnoge protolitičke reakcije u kojima sudjeluju organske molekule su spore.

## 8.7. PRIMJERI I ZADACI

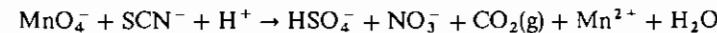
Za principe uravnovežavanja složenih redoks-reakcija vidi str. 439 i dalje. U nastavku želimo prikazati neke probleme još složenijih reakcija:

- 1) redoks-reakcije u kojima se oksidira više različitih atoma reducensa,
- 2) redoks-reakcije u kojima se reaktanti nalaze u plinovitoj fazi.

### Redoks-reakcije

#### Primjer I.

Uravnotežite, tj. nađite koeficijente redoks-jednadžbe:

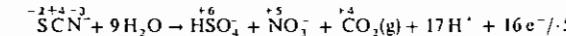


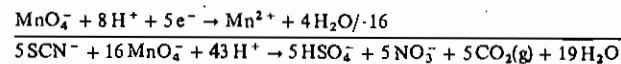
pomoću dviju parcijalnih redoks-jednadžbi.

Rješenje:

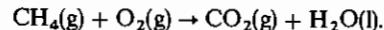
Najprije treba odrediti oksidacijski broj svih atoma u ionu  $\text{SCN}^-$ . Kako su i dušik i sumpor elektronegativniji od ugljika, njima pripisuјemo elektrone od svih veza koje ugljik pravi s tim elementima. Time ugljik dobiva oksidacijski broj +4, sumpor –2 i dušik –3.

Odgovarajuće parcijalne redoks-jednadžbe jesu:



**Primjer 2.**

Uravnotežite sljedeću jednadžbu reakcije:

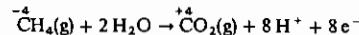


*Rješenje:*

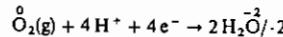
U načelu svaku redoks-reakciju, pa tako i ovu, možemo rastaviti u dvije parcijalne redoks-reakcije. Ponekad se to i praktički izvodi. Naime, izgaranjem metana oslobada se mnogo topline koja može poslužiti za dobivanje vodenih parova, pa preko turbine i generatora napokon dobivamo električnu energiju (oko 40% raspoložive topline). Međutim, znatno veće iskorištenje možemo dobiti ako se ta ista reakcija izvodi tako da se energija kemijske reakcije direktno pretvara u električnu energiju (oko 70%). To se može postići tako da oksidaciju i redukciju obavljamo odvojeno, slično kao u galvanskom članku (vidi str. 515). Takav galvanski članak nazivamo *gorivim člankom*. Odvojene reakcije odvijaju se u kiselim i lužnatim mediju.

**Kiseli medij:**

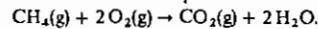
oksidacija (anodna reakcija):



redukcija (katodna reakcija):

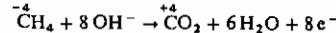


Ukupna reakcija:

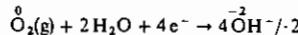


**Lužni medij:**

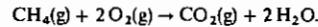
oksidacija (anodna reakcija):



redukcija (katodna reakcija):



Ukupna reakcija:



Međutim,  $\text{CO}_2$  je kiseli oksid (vidi str. 434) koji neutralizira lužine. Zbog toga se  $\text{CO}_2$  na strani produkata pojavljuje kao  $\text{CO}_3^{2-}$ , pa je ukupnu reakciju u lužnatom mediju bolje napisati u obliku:

**Kemijska kinetika**

Za brzinu kemijske reakcije prvog reda vrijedi opći izraz:

$$2,303 \log \frac{c(A)}{c_0(A)} = -kt,$$

gdje je  $c(A)$  koncentracija tvari A preostale nakon vremena  $t$ , a  $c_0(A)$  je početna koncentracija tvari A,  $k$  je konstanta brzine kemijske reakcije. Ako vrijeme potrebno da se bilo koja količina tvari koja ulazi u reakciju prvog reda smanji na polovinu, označimo kao  $t_{1/2}$ , tada je  $c(A) = c_0(A)/2$ . Uvrstimo li te vrijednosti u gornju jednadžbu, dobivamo:

**8.7. Primjeri i zadaci**

$$2,303 \log \frac{c_0(A)}{2c_0(A)} = -kt_{1/2}.$$

Vidimo da se odnos  $c_0(A)/c_0(A)$  može skratiti. To znači da vrijeme potrebno za reagiranje polovine bilo koje tvari u reakciji prvog reda ne ovisi o količini ili koncentraciji početne tvari, ali ovisi o konstanti brzine reakcije. Ako skratimo odjac  $c_0(A)/c_0(A)$ , dobivamo

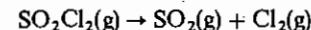
$$\begin{aligned} 2,303 \cdot \log 1/2 &= -kt_{1/2}, \\ 2,303 \cdot (-0,301) &= -kt_{1/2}. \end{aligned}$$

Odatle slijedi:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}.$$

**Primjer 3.**

Razlaganje sulfuril-klorida,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , koje prikazujemo jednadžbom



je reakcija prvog reda. Utvrđeno je da se pri  $327^\circ\text{C}$  i stalnom volumenu 10% prvobitno prisutne množine  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  raspalo nakon 37,9 minuta. a) Kolika je konstanta brzine raspada  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ? b) Za koje će se vrijeme raspasti polovina prvobitno prisutnog  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ?

*Rješenje:*

a) Ako se je nakon 37,9 minuta raspalo 10% količinski prvobitno prisutnog  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , onda je nakon isteka tog vremena ostalo 90%  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Odnosno,  $c(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0,9 c_0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$  kada je  $t = 37,9$  minuta. Uvrštavanjem tih vrijednosti u izraz za brzinu reakcije prvog reda:

$$2,303 \cdot \log \frac{c(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}{c_0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)} = -kt$$

dobivamo:

$$\begin{aligned} 2,303 \cdot \log \frac{0,9 c_0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}{c_0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)} &= -k \cdot 37,9 \text{ min} \\ -2,303 \cdot \log 0,9 &= k \cdot 37,9 \text{ min} \end{aligned}$$

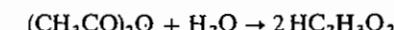
$$k = \frac{(-2,303)(-0,0457)}{37,9 \text{ min}} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

b) Poznavajući  $k$  lako možemo izračunati  $t_{1/2}$ :

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{2,78 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 249 \text{ min}.$$

**Primjer 4.**

Acetanhidrid reagira s vodom dajući octenu kiselinu:



Utvrđeno je da je to reakcija prvog reda. Koncentracija vodenih otopina acetanhidrida,  $c_0 = 0,802 \text{ mol dm}^{-3}$ , smanjila se nakon 10,7 minuta na  $c = 0,527 \text{ mol dm}^{-3}$ . a) Kolika je konstanta brzine reakcije? b) Za koje će vrijeme izreagirati

polovina acetanhidrida prisutnog u početku? c) Kolika je početna brzina reakcije acetanhidrida s vodom? d) Kolika je brzina te reakcije pošto je polovina acetanhidrida već reagirala?

*Rješenje:*

$$\text{a)} 2,303 \cdot \log \frac{0,527 \text{ mol dm}^{-3}}{0,802 \text{ mol dm}^{-3}} = -k \cdot 10,7 \text{ min}$$

$$-2,303 \cdot \log(0,657) = k \cdot 10,7 \text{ min}$$

$$-2,303 \cdot (-0,182) = k \cdot 10,7 \text{ min}$$

$$k = \frac{0,419}{10,7 \text{ min}} = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 6,53 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{b)} t_{1/2} = \frac{0,693}{3,92 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} = 17,7 \text{ minuta.}$$

$$\text{c)} v = kc_0(A)$$

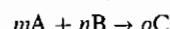
$$v = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot 0,802 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$v = 0,0314 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

$$\text{d)} v = k(1/2)c_0(A) = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot 0,401 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$v = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

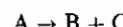
Reakcije višeg reda znatno su složenije. Za reakciju:



brzinu reakcije općenito prikazujemo izrazom:

$$v = k \cdot (c(A))^x \cdot (c(B))^y.$$

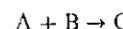
Suma eksponenata  $x + y$  naziva se ukupni red reakcije. Numerička vrijednost  $x$  i  $y$  može biti jednaka koeficijentima  $m$  i  $n$ , ali općenito uvezši to ne mora biti točno. Jedini način da se to utvrdi jest analiza eksperimentalnih podataka. Čak je utvrđeno da je kod nekih reakcija tipa



brzina reakcije neovisna o koncentraciji A. Takve reakcije zovu se *reakcijama nultog reda*.

#### Primjer 5.

Za reakciju



#### 8.7. Primjeri i zadaci

dobiveni su sljedeći eksperimentalni podaci:

Eksperiment br.	Početna konc. $c_0(A)/\text{mol dm}^{-3}$	Početna konc. $c_0(B)/\text{mol dm}^{-3}$	Početna brzina reakcije $v/\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,26 \cdot 10^{-9}$
2	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,52 \cdot 10^{-9}$
3	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-9}$
4	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-9}$
5	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$9,36 \cdot 10^{-9}$
6	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$16,64 \cdot 10^{-9}$

Odredite: a) izraz za brzinu reakcije, b) red reakcije, c) konstantu brzine reakcije, d) početnu brzinu reakcije ako je koncentracija svakog reaktanta  $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

*Rješenje:*

a) Prvo treba razmotriti kako se mijenja početna brzina reakcije ako je koncentracija  $c(A)$  konstantna, a mijenja se koncentracija  $c(B)$ . Brzina reakcije se poveća dva puta ako se koncentracija  $c(B)$  udvostruči (eksperimenti 1 i 2 te 2 i 3). To znači da je brzina reakcije proporcionalna koncentraciji  $c(B)$ . Ako sada razmotrimo eksperimente u kojima je koncentracija  $c(B)$  konstantna, a mijenja se koncentracija  $c(A)$  (eksperimenti 3 i 4, 3 i 5, 3 i 6) lako se možemo uvjeriti da se brzina reakcije poveća četiri puta ako se udvostruči koncentracija  $c(A)$  (eksperimenti 3 i 4). Isto tako, brzina reakcije se poveća devet puta ako se koncentracija  $c(A)$  utrostruči. To znači da je brzina proporcionalna koncentraciji  $c(A)$  na kvadrat. Dakle,

$$v = k \cdot (c(A))^2 \cdot c(B).$$

b) Reakcija je trećeg reda jer je zbroj eksponenata:

$$(x + y) = (2 + 1) = 3.$$

c) Konstantu brzine reakcije možemo dobiti uvrštavanjem eksperimentalnih podataka bilo koje serije izvršenih eksperimenata u izraz za brzinu kemijske reakcije. Na primjer, za tu svrhu mogu poslužiti podaci eksperimenta br. 3.

$$v = k \cdot (c(A))^2 \cdot c(B)$$

$$v = 1,04 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$c(A) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(B) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1,04 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} = k(1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})^2(1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$1,04 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} = k(1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9})$$

$$k = \frac{1,04 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}} = 1,04 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{d)} v = k \cdot (c(A))^2 \cdot c(B)$$

$$v = (1,04 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ min}^{-1})(4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})^2(4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$v = (1,04 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ min}^{-1})(64 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9})$$

$$v = 6,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

**Zadaci**

Uravnotežite pomoću parcijalnih redoks-jednadžbi sljedeće redoks-reakcije u kiselim mediju:

- 8.7.1.  $\text{TeO}_2(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{Cr}^{3+}$
- 8.7.2.  $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{S}(\text{s}) + \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.3.  $\text{BrO}_3^- + \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{Br}^- + \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.4.  $\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$
- 8.7.5.  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HSb(OH)}_6(\text{s}) + \text{HSO}_4^- + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.6.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.7.  $\text{ClO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{HSO}_4^-$
- 8.7.8.  $\text{U}(\text{UO}_4)_2(\text{s}) + \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{U}(\text{SO}_4)_3^{4-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.9.  $\text{Na}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{NaNO}_2(\text{l}) + 3\text{N}_2(\text{g})$
- 8.7.10.  $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.11.  $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+$
- 8.7.12.  $\text{ReF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{ReO}_4^- + \text{ReO}_2(\text{s}) + \text{HF}$
- 8.7.13.  $\text{Pd}(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_6^{2-} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.14.  $\text{RuO}_4(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{RuCl}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.15.  $\text{RhCl}_6^{3-} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{Rh}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Uravnotežite pomoću parcijalnih redoks-jednadžbi sljedeće redoks-reakcije u lužnatom mediju:

- 8.7.16.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.17.  $\text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{IO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{I}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.18.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{NH}_3 + \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.19.  $\text{P}_4(\text{s}) + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3(\text{g}) + \text{PH}_2\text{O}_2^-$
- 8.7.20.  $2\text{Na}(\text{l}) + 4\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaNO}_2(\text{l}) + 3\text{N}_2(\text{g})$
- 8.7.21.  $\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.22.  $\text{IO}_3^- + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{IO}_6^{4-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.23.  $\text{KO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{HO}_2^- + \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- 8.7.24.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.25.  $\text{NO}_3^- + \text{Na}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- 8.7.26.  $\text{P}(\text{s}) + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \text{OH}^-$
- 8.7.27.  $\text{XeF}_6 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Xe}(\text{g}) + \text{XeO}_6^{4-} + \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.28.  $\text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{IO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.29.  $\text{PtCl}_6^{2-} + \text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + \text{Cl}^-$
- 8.7.30.  $\text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$

8.7.31. U lužnatoj otopini pri  $20^\circ\text{C}$  raspad  $\text{H}_2\text{O}_2$  možemo prikazati reakcijom:



Utvrđeno je da je to reakcija prvog reda. a) Ako vrijeme potrebno da se raspade polovina  $\text{H}_2\text{O}_2$  iznosi 654 minute, koliki će biti množinski udio  $\text{H}_2\text{O}_2$  nakon 250 minuta? b) Kolika je početna brzina reakcije raspada

$\text{H}_2\text{O}_2$  u otopini čija množinska koncentracija iznosi  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$ ? c) Kolika će biti brzina raspada reakcije pod (b) nakon 250 minuta?

8.7.32. Prijelaz ciklopropana u propen prikazujemo jednadžbom:



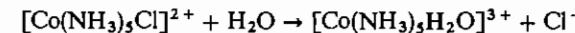
Reakcija je prvog reda. U vakuumu pri  $400^\circ\text{C}$  konstanta brzine reakcije iznosi  $5,40 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ . a) Za koje će vrijeme u tim uvjetima polovina ciklopropana prijeći u propen? b) Koliki će nakon 24 sata (uz te uvjete) biti množinski udio ciklopropana?

8.7.33. Raspad fosfina pri  $446^\circ\text{C}$  možemo prikazati jednadžbom:



Reakcija je prvog reda, a vrijeme potrebno za raspad 50% fosfina iznosi 37,9 sekundi. a) Kolika je konstanta brzine reakcije? b) Za koje će vrijeme raspasti tri četvrtine fosfina?

8.7.34. Eksperimentalni podaci za početnu brzinu reakcije u vodenim otopinama:

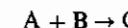


prikazani su u sljedećoj tablici:

Eksperiment	Početna koncentracija [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup> <i>c</i> <sub>0</sub> /mol dm <sup>-3</sup>	Početna brzina reakcije v/mol dm <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
2	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
3	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$
4	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$

Odredite: a) red zadane reakcije, b) konstantu brzine reakcije za svaku seriju podataka.

8.7.35. Za reakciju:

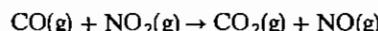


pri  $25^\circ\text{C}$  eksperimentalno su utvrđeni sljedeći kinetički podaci:

Eksperiment	Početna koncentracija A <i>c</i> <sub>0</sub> (A)/mol dm <sup>-3</sup>	Početna koncentracija B <i>c</i> <sub>0</sub> (B)/mol dm <sup>-3</sup>	Početna brzina nastajanja C v/mol dm <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>
1	0,1	0,1	0,25
2	0,2	0,2	2,00
3	0,1	0,2	1,00
4	0,2	0,4	8,00

Odredite: a) izraz za brzinu reakcije i red reakcije, b) mogući mehanizam reakcije u skladu s kinetičkim rezultatima, c) konstantu brzine reakcije pri  $25^{\circ}\text{C}$ , d) početnu brzinu reakcije ako je početna koncentracija  $c_0(\text{A}) = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ , a  $c_0(\text{B}) = 0,35 \text{ mol dm}^{-3}$ . e) početne brzine reakcije pod (d) ako se ukupni tlak poveća dodatkom  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  neona, f) početnu brzinu reakcije pod (d) ako se ukupni tlak poveća smanjenjem volumena posude na polovinu.

### 8.7.36. Reakcija:



proučavana je kinetički pri  $267^{\circ}\text{C}$ . Neki od dobivenih eksperimentalnih podataka navedeni su u sljedećoj tablici:

Početna koncentracija CO $c_0(\text{CO})/\text{mol dm}^{-3}$	Početna koncentracija $\text{NO}_2$ $c_0(\text{NO}_2)/\text{mol dm}^{-3}$	Početna brzina reakcije $v/\text{mol dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$
$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,70 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$10,2 \cdot 10^{-4}$	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$15,3 \cdot 10^{-4}$	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$10,2 \cdot 10^{-8}$

Odredite: a) izraz za brzinu kemijske reakcije i red reakcije, b) konstantu brzine reakcije, c) početnu brzinu reakcije ako je  $c(\text{CO}) = c(\text{NO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 8.7.37. U zatvorenoj staklenoj posudi spoj A se spontano raspada:

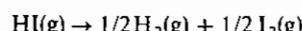


Za brzinu reakcije kao funkciju početne koncentracije komponente A dobiveni su sljedeći eksperimentalni podaci:

Početna koncentracija A $c_0(\text{A})/\text{mol dm}^{-3}$	Početna brzina reakcije $v/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$
$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$
$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$
$10 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$

Odredite: a) izraz za brzinu reakcije i red reakcije, b) konstantu brzine

### 8.7.38. Raspad plinovitog HI pri $443^{\circ}\text{C}$ prikazujemo jednadžbom:



### 8.7. Primjeri i zadaci

Eksperimentalni podaci kinetičkih mjerena navedeni su u tablici:

Početna koncentracija HI $c_0(\text{HI})/\text{mol dm}^{-3}$	Početna brzina reakcije $v/\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Odredite: a) izraz za brzinu reakcije i red reakcije, b) početnu brzinu reakcije ako je koncentracija  $c(\text{HI}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Rješenja:

- 8.7.1.  $3 \text{TeO}_2\text{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{H}_2\text{TeO}_6 + 2 \text{Cr}^{3+}$
- 8.7.2.  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8 \text{H}^+ + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S(s)} + 2\text{NO(g)} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.3.  $2\text{BrO}_3^- + 3\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow 2\text{Br}^- + 3\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.4.  $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{HSO}_4^- + 6\text{H}^+$
- 8.7.5.  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{(s)} + 25\text{H}^+ + 28\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{HSb(OH)}_6\text{(s)} + 28\text{NO}_2\text{(g)} + 3\text{HSO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.6.  $2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.7.  $\text{ClO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{HSO}_4^-$
- 8.7.8.  $\text{U}(\text{UO}_4)_2\text{(s)} + \text{MnO}_2\text{(s)} + 5\text{H}^+ + 15\text{HSO}_4^- \rightarrow 3\text{U}(\text{SO}_4)_3^{4-} + \text{Mn}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.9.  $2\text{Na(l)} + 4\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaNO}_2\text{(l)} + 3\text{N}_2\text{(g)}$
- 8.7.10.  $3\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.11.  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2\text{(s)} + 4\text{H}^+$
- 8.7.12.  $3\text{ReF}_6\text{(l)} + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ReO}_4^- + 2\text{ReO}_3\text{(s)} + 18\text{HF}$
- 8.7.13.  $3\text{Pd(s)} + 16\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^- + 18\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{PdCl}_6^{4-} + 4\text{NO(g)} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.14.  $\text{RuO}_4\text{(s)} + 8\text{H}^+ + 8\text{Cl}^- \rightarrow \text{RuCl}_4 + 2\text{Cl}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.15.  $2\text{RhCl}_6^{4-} + 3\text{HCOOH} \rightarrow 2\text{Rh(s)} + 3\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 12\text{Cl}^-$
- 8.7.16.  $2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.17.  $10\text{Cr(OH)}_6^- + 6\text{IO}_3^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 10\text{CrO}_4^- + 3\text{I}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.18.  $4\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 4\text{OH}^- + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4\text{Ag(g)} + 8\text{NH}_3\text{(g)} + \text{N}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.19.  $\text{P}_4\text{(s)} + 3\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3\text{(g)} + 3\text{PH}_2\text{O}_2^-$
- 8.7.20.  $2\text{Na(l)} + 4\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaNO}_2\text{(l)} + 3\text{N}_2\text{(g)}$
- 8.7.21.  $2\text{ClO}_2\text{(g)} + \text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{ClO}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.22.  $\text{IO}_3^- + \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{IO}_6^{4-} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.23.  $2\text{KO}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\text{(g)} + \text{HO}_2^- + 2\text{K}^+ + \text{OH}^-$
- 8.7.24.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 4\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 8.7.25.  $2\text{NO}_3^- + 8\text{Na(s)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^- + 8\text{Na}^+ + 8\text{OH}^-$
- 8.7.26.  $2\text{P(s)} + 4\text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{OH}^-$
- 8.7.27.  $4\text{XeF}_6 + 36\text{OH}^- \rightarrow \text{Xe(g)} + 3\text{XeO}_6^{4-} + 24\text{F}^- + 18\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.28.  $2\text{Cr(OH)}_4^- + \text{IO}_3^- + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^- + \text{I}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.29.  $\text{PtCl}_6^{4-} + \text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- + \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$
- 8.7.30.  $2\text{Cr(OH)}_4^- + 3\text{HO}_2^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^- + \text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
- 8.7.31. a)  $0,767$ , b)  $2,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ , c)  $1,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
- 8.7.32. a)  $12,8$  sati, b)  $0,273$
- 8.7.33. a)  $0,0183 \text{ s}^{-1}$ , b)  $75,8$  s

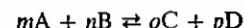
- 8.7.34. a)  $v = k c([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}]^{2+})$ . Reakcija je prvog reda. b) Za svaku seriju  $k = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ .
- 8.7.35. a)  $v = k c(\text{A})c(\text{B})^2$ . Reakcija je trećeg reda. b)  $\text{B} + \text{B} \rightarrow \text{B}_2$ ;  $\text{B}_2 + \text{A} \rightarrow \text{C}$ , spora reakcija, c)  $k = 250 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ min}^{-1}$ , d)  $v = 4,59 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ , e)  $v = 4,59 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ , f)  $v = 36,8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
- 8.7.36. a)  $v = k c(\text{NO})c(\text{CO})$ . Reakcija je drugog reda. b)  $k = 1,9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ . c)  $v = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ .
- 8.7.37. a)  $v = k(c(\text{A}))^0 = k$ . Reakcija je nultog reda. b)  $k = 1,02 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .
- 8.7.38. a)  $v = k(c(\text{HI}))^2$ . Reakcija je drugog reda. b)  $v = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

9

## KEMIJSKA RAVNOTEŽA

### 9.1. RAVNOTEŽE U HOMOGENIM I HETEROGENIM SISTEMIMA

Kazali smo da se kod reverzibilnih ili povratnih reakcija uz naprednu reakciju zbiva i povratna reakcija. Ukupnu reakciju možemo općenito prikazati jednadžbom:



To jest,  $m$  molekula reaktanta A i  $n$  molekula reaktanta B daju reakcijom  $o$  molekula produkta C i  $p$  molekula produkta D. Isto tako i  $o$  molekula tvari C povratnom reakcijom s  $p$  molekula tvari D daju  $m$  molekula tvari A i  $n$  molekula tvari B.

Brzina napredne reakcije ( $v_{\rightarrow}$ ) (definirana jednadžbom (8-8)) s vremenom se smanjuje jer opada koncentracija reaktanata. Brzina povratne reakcije ( $v_{\leftarrow}$ ) s vremenom raste jer raste koncentracija produkata reakcije. Onoga trena kada su te dvije brzine jednake, reakcija se prema vani više ne zbiva, tj. nastupa dinamička ravnoteža. Tada kažemo da se reaktanti i produkti kemijske reakcije nalaze u *kemijskoj ravnoteži*. Dakle, uvjet je kemijske ravnoteže da je:

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}.$$

Prepostavimo li da se navedena reakcija događa u jednom stupnju (v. str. 454), onda je:

$$\begin{aligned} v_{\rightarrow} &= k_{\rightarrow} [A]^m [B]^n \\ v_{\leftarrow} &= k_{\leftarrow} [C]^o [D]^p, \end{aligned}$$

pa je u ravnotežnom stanju:

$$k_{\rightarrow} [A]^m [B]^n = k_{\leftarrow} [C]^o [D]^p$$

ili

$$\frac{[C]^o [D]^p}{[A]^m [B]^n} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}.$$

Ako se navedena reakcija ne događa samo u jednom stupnju već u više stupnjeva (v. str. 456), lako se može pokazati (v. dalje) — jer u ravnoteži mora biti  $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$  za svaki stupanj — da je:

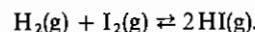
$$\frac{[C]^o [D]^p}{[A]^m [B]^n} = \frac{k_{\rightarrow} \cdot k''_{\rightarrow} \cdot \dots}{k_{\leftarrow} \cdot k''_{\leftarrow} \cdot \dots}$$

Drugim riječima, u ravnotežnom stanju je umnožak koncentracija produkata kemijske reakcije dgnutih na potenciju broja molekula prema kemijskoj jednadžbi, podijeljen umnoškom koncentracije reaktanata dgnutih na potenciju broja molekula, jednak odnosu umnožaka konstanata brzine reakcije naprednih i povratnih reakcija. Kako je odnos umnožaka konstanata stalna vrijednost, to je u ravnotežnom stanju:

$$\frac{[C]^o [D]^p}{[A]^m [B]^n} = K. \quad (9-1)$$

Taj je izraz također poznat pod imenom *zakon o djelovanju masa* ili *zakon kemijske ravnoteže*. Konstanta  $K$  naziva se *konstantom kemijske ravnoteže*. Njezina brojčana vrijednost određuje položaj ravnoteže.

Na primjer kemijskom reakcijom vodika i joda pri višim temperaturama nastaje vodik-jodid (jodovodik, HI) i u takvom sistemu uspostavlja se kemijska ravnoteža između reaktanata i produkta kemijske reakcije:



Dakle, ako se reakcija događa samo u jednom stupnju, imamo:

$$\begin{aligned} v_{\rightarrow} &= k_{\rightarrow} [H_2] [I_2] \\ v_{\leftarrow} &= k_{\leftarrow} [HI]^2. \end{aligned}$$

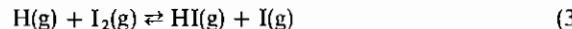
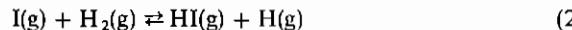
U ravnoteži je  $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$  pa je:

$$k_{\rightarrow} [H_2] [I_2] = k_{\leftarrow} [HI]^2,$$

odnosno:

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]}.$$

Međutim, mehanizam navedene reakcije je ovaj (J. H. Sullivan):



tj. termičkom disocijacijom (1) nastali atomi joda reagiraju s molekulama vodika u sporoj reakciji (2), a time nastali atomi vodika reagiraju u brzoj reakciji (3) s molekulama joda. Tako nizom reakcija (2) i (3) nastaju molekule produkta ukupne reakcije vodik-jodida. Za reakciju (2) vrijedi:

$$\begin{aligned} v_{(2)\rightarrow} &= k_{(2)\rightarrow} [I] [H_2] \\ v_{(2)\leftarrow} &= k_{(2)\leftarrow} [HI] [H] \end{aligned}$$

### 9.1. Ravnoteža u homogenim i heterogenim sistemima

odnosno u ravnoteži je:

$$\frac{k_{(2)\rightarrow}}{k_{(2)\leftarrow}} = K_{(2)} = \frac{[HI] [H]}{[I] [H_2]}. \quad (4)$$

Analogno je za reakciju (3):

$$\begin{aligned} v_{(3)\rightarrow} &= k_{(3)\rightarrow} [H] [I_2] \\ v_{(3)\leftarrow} &= k_{(3)\leftarrow} [HI] [I] \end{aligned}$$

odnosno u ravnoteži je:

$$\frac{k_{(3)\rightarrow}}{k_{(3)\leftarrow}} = K_{(3)} = \frac{[HI] [I]}{[H] [I_2]}. \quad (5)$$

Množenjem (4) sa (5) dobijemo:

$$\frac{k_{(2)\rightarrow} \cdot k_{(3)\rightarrow}}{k_{(2)\leftarrow} \cdot k_{(3)\leftarrow}} = K_{(2)} \cdot K_{(3)} = \frac{[HI] [H]}{[I] [H_2]} \cdot \frac{[HI] [I]}{[H] [I_2]}.$$

Kako je umnožak dviju konstanti ( $K_{(2)} \cdot K_{(3)}$ ) konstanta, to imamo:

$$\frac{k_{(2)\rightarrow} \cdot k_{(3)\rightarrow}}{k_{(2)\leftarrow} \cdot k_{(3)\leftarrow}} = K = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]}.$$

Drugim riječima, bilo koji mogući mehanizam reakcije dovodi do istoga ravnotežnog odnosa.

Kako možemo kod plinova koncentraciju zamijeniti tlakom plina, jer su koncentracija i tlak plina pri određenoj temperaturi međusobno razmjerni:

$$p = RT \frac{n}{V} = RTc = \text{konstanta} \cdot c, \quad (9-2)$$

običaj je da se konstanta ravnoteže označuje  $K_c$  kada se sastav smjese izražava koncentracijom a s  $K_p$  kada se izražava parcijalnim tlakovima.

Iz zakona kemijske ravnoteže vidimo da je konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije jednaka kvocijentu konstante (odnosno kvocijentu umnoška konstanata) brzine napredne reakcije i konstante brzine povratne reakcije. Znači, što je veća konstanta brzine napredne reakcije a manja konstanta brzine povratne reakcije, to je veća konstanta ravnoteže ukupne reakcije. Nadalje, što je veća konstanta ravnoteže, to je veća koncentracija produkata reakcije u odnosu prema koncentraciji reaktanata u stanju ravnoteže. Drugim riječima, što je veća konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije, to je ravnoteža više pomaknuta na stranu stvaranja produkata reakcije.

Red veličine brojčane vrijednosti konstante ravnoteže, ako je izražena jedinicama mol i  $dm^3$ , kreće se od oko  $10^{-50}$  do  $10^{50}$ . To pak znači da u ravnoteži mogu biti koncentracije produkata reakcije, odnosno reaktanata izvanredno male. Drugim riječima, reakcija se praktički ne zbiva, odnosno reakcija se praktički potpuno završila. Međutim, iako su koncentracije tvari u ravnoteži izvanredno male, ipak je još uvjek broj molekula velik, jer je Avogadrovo broj

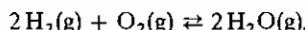
izvanredno velik. Naime, broj molekula u  $1 \text{ dm}^3$ , tj. »brojnosnu koncentraciju« dobijemo kada koncentraciju, tj. množinu tvari u  $1 \text{ dm}^3$ , pomnožimo Avogadrovom konstantom ( $L$ ). Neka je, npr., koncentracija neke tvari u ravnoteži svega  $10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$ , onda se još uvijek u  $1 \text{ dm}^3$  reakcijske smjese nalazi:

$$10^{-14} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6,022 \cdot 10^9 \text{ dm}^{-3},$$

tj. oko 6 milijarda molekula.

Kako je konstantom kemijske ravnoteže određen položaj ravnoteže neke kemijske reakcije, vidimo koliko je za kemiju važno poznavati konstante ravnoteže. No, još su važniji za kemijske procese uvjeti u kojima se može određena kemijska ravnoteža pomaknuti u željenom smislu. Zato ćemo promotriti ravnoteže u homogenim i heterogenim sistemima i upoznati se s uvjetima u kojima dolazi do pomača ravnoteži u jednom ili drugom smjeru.

Međutim, prije nego što prijedemo na izlaganja o kemijskoj ravnoteži i njezinu pomicanju, moramo definirati kriterij kemijske ravnoteže. Uzmimo kao primjer reakciju spajanja vodika i kisika u vodu:



Ta je reakcija na sobnoj temperaturi tako polagana da se smjesa vodika i kisika praktički ne mijenja. Možemo li onda kazati da je spomenuta reakcija u ravnoteži i da se ta ravnoteža nalazi sasvim slijivo s obzirom na reakcijsku jednadžbu? Očito ne, jer se dodatkom malo sružvaste platine kao katalizatora vodika i kisik spajaju praktički potpuno u vodu. Kako katalizator ne mijenja položaj kemijske ravnoteže, već samo ubrzava njezino uspostavljanje, znači da se ravnoteža spomenute reakcije stvarno nalazi sasvim nadesno s obzirom na reakcijsku jednadžbu. Prijec dodatka katalizatora vodika i kisik nalazili su se u *metastabilnoj ravnoteži*, dok se je u prisutnosti katalizatora uspostavila *stabilna ravnoteža*. Uostalom, mi znamo da se voda na običnoj temperaturi ne raspada na vodik i kisik. Znači, spomenuta ravnoteža se stvarno nalazi sasvim nadesno. Drugim riječima, podemo li od reaktanata ili od produkata kemijske reakcije, moramo doći do istog položaja ravnoteže ako je ona stabilna. Odatle slijedi *kriterij kemijske ravnoteže*: neki reagirajući sistem dostigao je ravnotežno stanje kada je isto takvo stanje postignuto i naprednom i povratnom reakcijom.

**9.1.1. Ravnoteže u homogenim sistemima.** Kazali smo da je homogeni sistem onaj koji se sastoji od jedne jedinc faze. Zbog toga među ravnoteže u homogenim sistemima pripadaju ravnoteže u plinovitim sistemima i u otopinama.

**9.1.1.1. Ravnoteže u plinovitim sistemima.** Kako možemo kod plinova zamijeniti koncentracije parcijalnim tlakovima, onda jednadžba kemijske ravnoteže za plinsku reakciju



$$\frac{p_C^o \cdot p_D^p}{p_A^m \cdot p_B^n} = K_p \quad (9-3)$$

Konstanta ravnoteže  $K_p$  vrijedi za određenu temperaturu i tlak. Tako se kod  $500^\circ\text{C}$  uspostavlja ravnoteža između dušika, vodika i amonijaka prema reakcijskoj jednadžbi:



### 9.1. Ravnoteže u homogenim i heterogenim sistemima

Konstanta ravnoteže pri toj temperaturi ima ovu vrijednost:

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

Vidimo da je vrijednost  $K_p$  malena, što znači da je parcijalni tlak  $\text{NH}_3$ , odnosno njegova koncentracija u reakcijskoj smjesi mala. Povećamo li sada parcijalni tlak dušika, uvođenjem suviška dušika u reakcijsku smjesu, povećao se nazivnik izraza za konstantu ravnoteže. Kako taj izraz mora ostati pri određenoj temperaturi konstantan, mora se za odgovarajuću vrijednost povećati i brojnik, tj. parcijalni tlak, odnosno koncentracija amonijaka u reakcijskoj smjesi. Naravno da će se isto to dogoditi ako povećamo parcijalni tlak, odnosno koncentraciju vodika u reakcijskoj smjesi. Drugim riječima, povećamo li parcijalni tlak, odnosno koncentraciju jednog od reaktanata plinske smjese, poveća se parcijalni tlak, odnosno koncentracija produkata reakcije, tj. ravnoteža se pomiče od lijeve strane prema desnoj strani reakcijske jednadžbe. Povećamo li, obratno, parcijalni tlak, odnosno koncentraciju jednog od produkata reakcije, poveća se parcijalni tlak, odnosno koncentracija reaktanata, tj. ravnoteža se pomiče od desne strane prema lijevoj strani reakcijske jednadžbe. Analogno dalje izlazi iz izraza za konstantu ravnoteže: smanjujemo li parcijalni tlak, odnosno koncentraciju produkata reakcije, njihovim odvođenjem iz reakcijske smjesi smanjuje se i parcijalni tlak, odnosno koncentracija reaktanata, njihovim spajanjem u produkte reakcije, tj. i opet se pomiče ravnoteža od lijeve strane prema desnoj strani reakcijske jednadžbe.

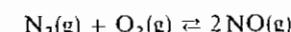
Da vidimo sada što će se dogoditi kada povećamo ukupni tlak plinske smjesi dušika, vodika i amonijaka u stanju ravnoteže smanjenjem volumena. Povećati ukupni tlak plinske smjese, to drugim riječima znači pomnožiti sve parcijalne tlakove u izrazu za konstantu ravnoteže istim faktorom. Neka je taj faktor  $a$ , imamo:

$$\frac{(a \cdot p_{\text{NH}_3})^2}{(a \cdot p_{\text{N}_2}) \cdot (a \cdot p_{\text{H}_2})^3} = \frac{a^2 \cdot p_{\text{NH}_3}^2}{a^4 \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{a^2 \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = K_p.$$

Vidimo da se povećanjem ukupnog tlaka plinske smjesi dušika, vodika i amonijaka povećao nazivnik izraza za konstantu ravnoteže. Zbog toga mora se povećati i brojnik tog izraza. Znači, povećanjem ukupnog tlaka plinske smjesi raste parcijalni tlak, odnosno koncentracija amonijaka u plinskoj smjesi, tj. ravnoteža se pomiče prema desnoj strani reakcijske jednadžbe. Tako pri  $500^\circ\text{C}$  imamo ove iscrpke amonijaka pri određenim tlakovima:

tlak/kPa:	$1,01 \cdot 10^2$	$1,01 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$3,03 \cdot 10^4$	$6,06 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^5$
iscrpak $\text{NH}_3$ %:	0,129	10,4	17,6	26,4	42,2	57,5

Iz navedenog razmatranja dalje izlazi da povećanje ukupnog tlaka plinske smjesi ne utječe na položaj ravnoteže ako je broj molekula reaktanata jednak broju molekula produkata reakcije. Takva je reakcija spajanja dušika i kisika u dušik-monoksid:

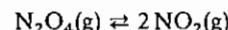


Za tu reakciju vrijedi:

$$\frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_0} = K_p.$$

U tom slučaju množenje parcijalnih tlakova istim faktorom ne mijenja izraz za konstantu ravnoteže.

Obratan slučaj imamo pri disocijaciji dušik-tetroksida u dušik-dioksid:



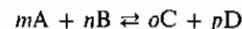
Izraz za konstantu ravnoteže ove reakcije jest:

$$\frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = K_p.$$

Množenjem parcijalnih tlakova istim faktorom povećava se brojnik izraza za konstantu ravnoteže. Da izraz ostane konstantan, mora se povećati i nazivnik, što znači da se povećanjem ukupnog tlaka ove plinske smjese ravnoteža pomiče prema lijevoj strani reakcijske jednadžbe.

Prema tome, s promjenom ukupnog tlaka reakcijske smjese pomiče se ravnoteža samo kada se reakcijom mijenja broj molekula. Povećanje tlaka pomiče ravnotežu u smislu nastajanja manjeg broja molekula, i obratno. Drugim riječima, povećanje tlaka sistema koji se nalazi u ravnoteži uzrokuje pomicanje ravnoteže u smislu smanjenja tlaka, i obratno. Kako vidimo, to je već spomenuti *Le Chatelierov princip* podatljivosti ili popustljivosti, koji vrijedi za svaku ravnotežu: podvrgnemo li sistem koji se nalazi u ravnoteži stanovitom nasislu promjenom vanjskih uvjeta (na primjer, promjenom koncentracije, tlaka, temperature itd.), ravnoteža se pomiče u takvom smislu da sistem izbjegava vanjskom nasislu. Dakle, povećanje koncentracije ili parcijalnog tlaka reaktanata dovodi do povećanja koncentracije ili parcijalnog tlaka produkata, jer se time smanjuje koncentracija ili parcijalni tlak reaktanata.

**9.1.1.2. Ravnoteže u otopinama.** Imamo li općenito neku reakciju između otopljenih tvari:



za konstantu ravnoteže vrijedi izraz:

$$\frac{[C]^o [D]^p}{[A]^m [B]^n} = K_c.$$

Analognim razmatranjem tog izraza kao kod plinskih ravnoteža dolazimo do ovog zaključka: povećamo li (smanjimo li) koncentraciju bilo kojeg od reaktanata, poveća se (smanji se) i koncentracija produkata reakcije, tj. ravnoteža se pomiče od lijeve (desne) prema desnoj (lijevoj) strani reakcijske jednadžbe.

O pomicanju ravnoteže u otopinama raspraviti ćemo kod otopina elektrolita (v. str. 492), koje su posebno važne za anorgansku kemiju.

**9.1.2. Ravnoteže u heterogenim sistemima.** Heterogeni sistemi sastoje se, kako znamo, od više faza. Promotrit ćemo ravnoteže u ovim sistemima: čvrsto – plinovito, čvrsto – tekuće, tekuće – plinovito i tekuće – tekuće.

## 9.1. Ravnoteže u homogenim i heterogenim sistemima

Kako smo već spomenuli, koncentracija, odnosno parcijalni tlak tvari koja je prisutna u nekom sistemu kao čvrsta ili tekuća faza, jest konstantna pri konstantnoj temperaturi. Zbog toga, koncentracije, odnosno parcijalne tlakove čvrstih i tekućih tvari u jednom reakcijskom sistemu obuhvaćamo kao konstantne zajedno s konstantom ravnoteže. Drugim riječima, izraz za konstantu ravnoteže ne sadrži tvari koje su prisutne u reakcijskom sistemu kao čvrsta ili tekuća faza.

**9.1.2.1. Sistem čvrsto – plinovito.** Kao primjer reakcijskog sistema čvrsto – plinovito možemo uzeti reakcijsku ravnotežu koja se uspostavlja u zatvorenom prostoru između kalcij-karbonata, kalcij-oksida i ugljik-dioksid-a pri prženju vapnenca:

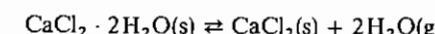


Kako su  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  i  $\text{CaO}(\text{s})$  prisutni kao čvrste faze, imamo za konstantu ravnoteže ovaj izraz:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

Dakle, pri konstantnoj je temperaturi tlak  $\text{CO}_2$  konstantan. Smanjimo li tlak  $\text{CO}_2$  odvođenjem iz reakcijskog sistema, mora se ravnoteža pomicati nadesno da se uspostavi ravnotežni tlak. Drugim riječima, odvodimo li  $\text{CO}_2$  iz reakcijskog prostora,  $\text{CaCO}_3$  se raspada, prženjem na  $\text{CaO}$ . Pržimo li  $\text{CaCO}_3$  u otvorenim pećima pri atmosferskom tlaku, mora temperatura biti takva da je kod nje parcijalni, odnosno ravnotežni tlak  $\text{CO}_2$  jednak ili veći od 101,3 kPa, a to je temperatura od najmanje 900 °C.

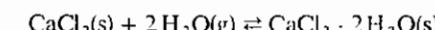
Kao daljnji primjer uzimimo reakcijsku ravnotežu koja se uspostavlja iznad odvodnjene soli i njezina hidrata, što omogućuje primjenu odvodnjene soli kao sredstva za sušenje. Tako čvrsti kalcij-klorid postoji kao bezvodna sol  $\text{CaCl}_2$  i kao hidratne soli  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Bezvodni kalcij-klorid,  $\text{CaCl}_2$ , u prisutnosti vode (vlage, vodene pare) postupno prelazi putem dihidrata  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i tetrahidrata  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u heksahidrat  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Zagrijavanjem na dovoljno visoku temperaturu kalcij-klorid heksahidrat  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , postupno gubi vodu i prelazi putem tetrahidrata i dihidrata u bezvodni  $\text{CaCl}_2$ . U procesu hidratacije bezvodnog  $\text{CaCl}_2$  i procesu dehydratacije hidrata kalcij-klorida uspostavljaju se ove ravnoteže:



Prema tome, konstanta ravnoteže za te tri ravnoteže dana je izrazom:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}^2.$$

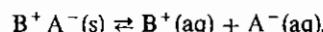
Eksperimentom je nadeno da su ravnotežni tlakovi vodene parice ( $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) za navedene tri ravnoteže:  $5 \cdot 10^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^{-1}$  i  $5 \cdot 10^{-2}$  kPa pri  $20^\circ\text{C}$ . Vidimo da najniži tlak vodene pare ima sistem:



I tako dugo dok u nekom zatvorenom prostoru postoji bezvodni  $\text{CaCl}_2$ , tlak vodene pare u tom prostoru ne može biti veći od  $5 \cdot 10^{-2}$  kPa. Nalazi li se istodobno u tom zatvorenom prostoru i tvar koja ima veći tlak vodene pare, mora neprestano otpuštati vodu, jer sistem  $\text{CaCl}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stalno veže vodenu paru održavajući ravnotežni tlak od  $5 \cdot 10^{-2}$  kPa. Tako se tvar suši, i bezvodni  $\text{CaCl}_2$  služi kao sredstvo za sušenje (u pogodnim posudama: eksikatorima, cijevima ili tornjevima za sušenje i sl.).

Naravno da je sušenje (plinova, tekućina i čvrstih tvari) to djelotvornije što je ravnotežni tlak vodene pare sredstva za sušenje manji. Zato su pogodna sredstva za sušenje od spomenutoga bezvodnog  $\text{CaCl}_2$  bezvodni magnezij-perklorat,  $(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , zatim odvodnjeni gel silikatne kiseline, tzv. silika-gel ( $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 \cdot (m+n)\text{H}_2\text{O}$ ), a osobito fosfor(V)-oksid,  $(\text{P}_4\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HPO}_3)$ .

9.1.2.2. Sistem čvrsto – tekuće. Ovakav sistem čini čvrsta tvar u ravnoteži sa svojom zasićenom otopinom. Ravnotežu otapanja, odnosno položenja kod soli možemo općenito prikazati ovom jednadžbom:



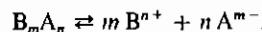
Konstanta te ravnoteže dana je izrazom:

$$[\text{B}^+] [\text{A}^-] = K_s.$$

Drugim riječima, produkt koncentracija kationa i aniona neke soli u njezinoj zasićenoj otopini konstantna je vrijednost. Zato se konstanta ravnoteže u ovom slučaju naziva *produktom topljivosti*. Njemački kemičar W. OSTWALD predložio je da se produkt topljivosti označuje s  $L_p$ , a kasnije su se uobičajile i druge oznake, kao  $S_p$ ,  $K_s$  itd. Dakle:

$$[\text{B}^+] [\text{A}^-] = K_s.$$

Imamo li sol sastava  $\text{B}_m\text{A}_n$ :



njezin je produkt topljivosti dan ovim izrazom:

$$[\text{B}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n = K_s.$$

Kako koncentracija iona neke soli u njezinoj otopini ovisi o topljivosti te soli, i produkt topljivosti te soli ovisi o njezinoj topljivosti: što je sol topljivija, to je njezin produkt topljivosti veći, i obratno. Tako je topljivost srebro-klorida u vodi (kod  $25^\circ\text{C}$ )  $1,34 \cdot 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ . Kako se  $\text{AgCl}$  disocira na po jedan ion  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , to je koncentracija iona  $\text{Ag}^+$  u zasićenoj otopini  $\text{AgCl}$  jednaka  $1,34 \cdot 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ , a isto tako je i koncentracija iona  $\text{Cl}^-$  jednaka  $1,34 \cdot 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ . Odатле je produkt topljivosti srebro-klorida:

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = \\ = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{dm}^{-6}.$$

Topljivost srebro-jodida je manja i iznosi svega  $10^{-8}$  mol dm $^{-3}$ , te je produkt topljivosti srebro-jodida manji od produkta topljivosti srebro-klorida:

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} = 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{dm}^{-6}.$$

## 9.1. Ravnoteže u homogenim i heterogenim sistemima

Topljivost olovo-klorida mnogo je veća od topljivosti spomenutih srebrnih soli i iznosi  $1,71 \cdot 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ . Kako  $\text{PbCl}_2$  disocira na jedan ion  $\text{Pb}^{2+}$  i dva iona  $\text{Cl}^-$ , to je koncentracija iona  $\text{Pb}^{2+}$  u zasićenoj otopini  $\text{PbCl}_2$  jednaka  $3,4 \cdot 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ , a koncentracija iona  $\text{Cl}^-$  je dvostruka, tj.  $3,42 \cdot 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ . Odatle je produkt topljivosti olovo-klorida:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \cdot (3,42 \cdot 10^{-2})^2 \text{ mol}^2 \text{dm}^{-6} = \\ = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{dm}^{-9}.$$

Topljivost bizmut-sulfida,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , vrlo je malena i iznosi samo  $3 \cdot 10^{-19}$  mol dm $^{-3}$ . Bizmut-sulfid disocira na dva iona  $\text{Bi}^{3+}$  i tri iona  $\text{S}^{2-}$ . Prema tome je koncentracija iona  $\text{Bi}^{3+}$  u zasićenoj otopini bizmut-sulfida dva puta veća, a koncentracija iona  $\text{S}^{2-}$  tri puta veća od topljivosti bizmut-sulfida, tj.:

$$[\text{Bi}^{3+}] = 6 \cdot 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3} \text{ i } [\text{S}^{2-}] = 9 \cdot 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3}$$

Odатle je produkt topljivosti bizmut-sulfida:

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

Iz ravnoteže otapanja, odnosno položenja, izlazi da se, smanjimo li koncentraciju iona otopljene soli povećanjem volumena otopine (razrjeđenjem), ravnoteža pomiče s lijeve na desnu stranu kako bi se ponovno uspostavila vrijednost produkta topljivosti, tj. sol se otapa. Obratno, povećamo li koncentraciju iona otopljene soli smanjenjem volumena (uparavanjem), ravnoteža se pomiče natječivo, tj. sol se izlučuje iz otopine.

Prodot topljivosti je važan za izračunavanje topljivosti neke soli u prisutnosti drugih soli koje imaju isti kation ili anion s dotičnom soli, kao i u prisutnosti raznih drugih soli (v. str. 505).

Općenito se može kazati o topljivosti soli:

(1) Nitrati, acetati i klorati lako su topljni, osim srebro-acetata koji je nešto slabije topljn.

(2) Kloridi su lako topljni, osim  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{TiCl}$  i  $\text{CuCl}$ .

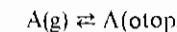
(3) Sulfati su lako topljni, osim  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

(4) Karbonati i fosfati su netopljni, osim od natrija, kalija i amonija.

(5) Sulfidi su netopljni, osim od alkalijskih i zemnoalkalijskih metala i amonija.

(6) Sve obične soli natrija, kalija i amonija lako su topljive. Kalij-perklorat je slabije topljn.

9.1.2.3. Sistem tekuće-plinovito. Razdijeli li se neka tvar A u tekućoj i plinovitoj fazi tako da se kemijski ne mijenja, uspostavi se ravnoteža između tih dviju faza. Takav slučaj imamo kod otopina plinova u tekućinama. Plin se otapa u tekućini dok se ne uspostavi ravnoteža između plina nad otopinom i u otopini:

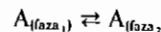


Konstanta te ravnoteže može se definirati ovim izrazom:

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

ako umjesto koncentracije plina nad otopinom uvrstimo njegov parcijalni tlak. Povećamo li, dakle, parcijalni tlak plinovite tvari A nad njezinom otopinom, poveća se i koncentracija tvari A u otopini. To je, kako vidimo, *Henryev zakon*.

**9.1.2.4. Sistem tekuće – tekuće.** Otapa li se tvar A u dvije tekućine koje se međusobno ne miješaju, ona se razdijeli u te dvije tekuće faze i uspostavi se ravnoteža:



Konstanta ravnoteže dana je odnosom:

$$\frac{[A]_{\text{(faza}_1)}}{[A]_{\text{(faza}_2)}} = K.$$

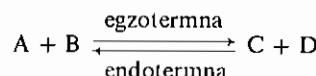
Taj odnos naziva se *Nernstovim zakonom razdjeljenja*, koji kaže da je omjer koncentracija tvari koja je razdijeljena u dvije faze pri određenoj temperaturi stalan. Konstanta ravnoteže naziva se *koeficijentom razdjeljenja*. Nernstov zakon vrijedi ako je molekulsko stanje otopljene tvari u obje faze isto.

Mučkamo li, npr. vodenu otopinu joda s kloroformom, raspodijelit će se jed između vode i kloroformā tako da će njegova koncentracija u kloroformu biti 250 puta veća nego u vodi. Drugim riječima, koeficijent razdjeljenja joda u sistemu voda-kloroform jest 250, tj.:

$$\frac{[I_2]_{\text{(kloroform)}}}{[I_2]_{\text{(voda)}}} = 250.$$

Odijelimo li nakon mučkanja kloroformski sloj, te vodenim slojem ponovno mučkamo sa svježim kloroformom, i opet će se uspostaviti ravnoteža kada bude koncentracija joda u sloju kloroformā 250 puta veća nego u sloju vode. Ponovimo li, dakle, tu operaciju mučkanja i odjeljivanja nekoliko puta, možemo praktički potpuno ekstrahirati jod iz vodenе otopine pomoću kloroformā. Ta metoda odjeljivanja tvari pomoću otapala koja se ne miješaju vrlo je važna za organsku kemiju.

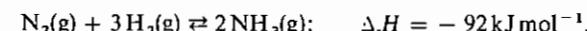
**9.1.3. Utjecaj promjene temperature na ravnotežu.** Kod kemijskih reakcija dolazi do energijskih promjena (v. str. 553). Reakcije kod kojih se oslobađa toplina, tzv. *toplina reakcije*, nazivamo *egzotermnim reakcijama*, a one reakcije kod kojih se toplina apsorbira, nazivamo *endotermnim reakcijama*. Prema tome, kod egzoternih reakcija opada entalpija (sadržaj topline) reakcijskog sistema, tj. promjena entalpije je negativna,  $\Delta_H < 0$ . Obratno, kod endoternih reakcija raste entalpija sistema i promjena entalpije je pozitivna,  $\Delta_H > 0$ . Naravno, ako je reakcija u jednom smjeru egzotermna, u suprotnom je smjeru endotermna:



### 9.1. Ravnoteža u homogenim i heterogenim sistemima

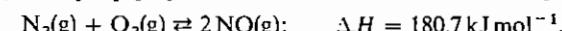
Povisimo li temperaturu reakcijskog sistema u ravnoteži (dovođenje topline), pomici će kemijska ravnoteža prema Le Chatelierovu principu u onom smjeru u kojem se apsorbira toplina, tj. u smjeru endotermne reakcije. Dakle, kod endoternih reakcija pomici će se ravnoteža s povišenjem temperature s lijeve prema desnoj strani kemijske jednadžbe. Drugim riječima, povišenje temperature pogoduje endoternim reakcijama. Obratno, kod egzoternih reakcija pomici će se ravnoteža sa sniženjem temperature s lijeve prema desnoj strani kemijske jednadžbe, odnosno, sniženje temperature pogoduje egzoternim reakcijama. Odlatje proizlazi važan općenit zaključak: pri visokim temperaturama prevladavaju endotermne reakcije, a pri niskim temperaturama egzotermne reakcije.

Tako je, na primjer, reakcija spajanja dušika i vodika u amonijak egzotermna:



Dakle, iscrpk na NH<sub>3</sub> veći je što je niža temperatura pri kojoj se reakcija zbiva. No, kako je opet pri niskim temperaturama, čak i u prisutnosti katalizatora, brzina ove reakcije malena, to je praktički najpogodnija temperatura otprilike 500 °C.

Obratno, reakcija spajanja dušika i kisika u dušik-monoksid jest endotermna:



Dakle, u ovom slučaju je iscrpk na NO veći što je viša temperatura. Zbog toga se u praksi radi u električnom luku, tj. pri temperaturi otprilike 2000 °C.

Prema tome, Le Chatelierov princip može nam poslužiti da kvalitativno prosudimo kako će promjena temperature utjecati na položaj kemijske ravnoteže. Kvantitativna izračunavanja možemo obaviti pomoću jednadžba kemijske termodinamike.

Naime, u kemijskoj je ravnoteži konstanta ravnoteže jednaka kvocijentu konstanta brzine napredne i povratne reakcije, jednadžba (9-1):

$$K = \frac{k_+}{k_-}. \quad (9-4)$$

Konstanta brzine reakcije jednaka je s obzirom na jednadžbe (8-32) i (8-39):

$$k = A' e^{-\Delta^{\ddagger} H^{\ddagger} / RT}, \quad (9-5)$$

gdje je  $A'$  definirano jednadžbom (8-39), a  $\Delta^{\ddagger} H^{\ddagger}$  je standardna entalpija aktiviranja. Neka je standardna entalpija aktiviranja reaktanata  $\Delta^{\ddagger} H_R^{\ddagger}$ , a produkata  $\Delta^{\ddagger} H_P^{\ddagger}$  (v. sl. 9.1.), onda je

$$k_+ = A'_R e^{-\Delta^{\ddagger} H_R^{\ddagger} / RT}$$

$$k_- = A'_P e^{-\Delta^{\ddagger} H_P^{\ddagger} / RT}$$

U ravnotoci je s obzirom na jednadžbu (9-4):

$$K = B e^{-(\Delta^{\ddagger} H_R^{\ddagger} - \Delta^{\ddagger} H_P^{\ddagger}) / RT}, \quad (9-6)$$

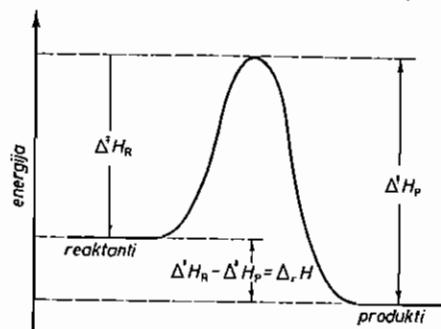
gdje je konstanta  $B = A'_R / A'_P$ . Kako je  $\Delta^{\ddagger} H_R^{\ddagger} - \Delta^{\ddagger} H_P^{\ddagger} = \Delta_f H^{\ddagger}$  (v. sl. 9.1.), tj. standardna reakcijska entalpija, odnosno reakcijska toplina, onda je:

\*Znakom  $\ddagger$  označeno je u cijelom udžbeniku standardno stanje.

ili

$$K = B e^{-\Delta_r H^\ominus / RT} \quad (9-7)$$

$$\log K = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{2,30 R T} + \log B. \quad (9-8)$$



Sl. 9.1. Energijski dijagram za reakciju u kojoj je entalpija aktiviranja za polaznu reakciju manja od one za povratnu reakciju

Iz jednadžbe (9-7) odnosno (9-8) vidimo da je pri egzotermnim reakcijama  $\Delta_r H$  negativna, i konstanta ravnoteže ( $K$ ) opada s porastom temperature ( $T$ ). Obratno, kod endoternih reakcija  $\Delta_r H$  je pozitivna, i konstanta ravnoteže raste s porastom temperature. Osim toga, pomoću jednadžbe (9-8) može se odrediti reakcijska entalpija,  $\Delta_r H$ , ako se stavi u koordinatni sistem  $\log K$  prema  $1/T$ . Dobija se pravac čiji je

$$\text{nagib pravca} = -\frac{\Delta_r H}{2,30 R}. \quad (9-9)$$

Odatle možemo, analogno jednadžbi (8-38), na str. 463, izračunati  $\Delta_r H$ .

## 9.2. RAVNOTEŽE U OTOPINAMA ELEKTROLITA

Otopine elektrolita, a posebno vodene otopine elektrolita, važne su u kemiji i kemijskoj industriji. Vrlo mnogo kemijskih reakcija, a odatle i tehnički važnih procesa, dogada se u vodenim otopinama. Stoga je poznavanje ravnoteža u otopinama elektrolita od osnovne važnosti za kemiju i kemijsku tehnologiju. Te ravnoteže u otopinama elektrolita klasificirat ćemo prema vrstama kemijskih reakcija ovako: (1) ravnoteže u otopinama kiselina i baza; (2) ravnoteže u otopinama kompleksa; (3) ravnoteže između otopine i neotopljenog kristala; (4) redoks-ravnoteže.

Kao što smo već spomenuli (v. str. 415), u otopinama elektrolita postoje između suprotno nabijenih iona jake Coulombove privlačne sile. Zbog toga je u otopinama elektrolita djelotvorna efektivna koncentracija, tj. aktivitet iona ( $a_i$ ):

$$a_i = y_i \cdot c_i / \text{mol dm}^{-3}, \quad (9-10)$$

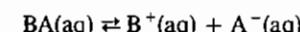
gdje je  $y_i$  koeficijent aktiviteta iona, a  $c_i$  je koncentracija iona. Zato zbog međudjelovanja iona vrijednost  $K_c$  nije stalna. Tek u vrlo razrijetenim otopinama elektrolita približuje se  $y_i$  vrijednosti 1, pa mjesto aktiviteta možemo uzeti

## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

koncentraciju iona. Kako je koncentracija iona u otopinama slabih elektrolita mnogo manja nego u otopinama jakih elektrolita, to je i granica kod koje smijemo mjesto aktiviteta uzeti koncentraciju mnogo višu kod potencijalnih elektrolita nego kod pravih elektrolita. Kod slabih elektrolita možemo praktički zanemariti međionske privlačne sile kod koncentracija manjih od  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , a kod pravih elektrolita ta je granica kod koncentracija manjih od  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  (v. str. 416).

Drugim riječima, kod ravnoteža u otopinama elektrolita možemo uvrštavati koncentracije iona u izraz za konstantu ravnoteže samo ako su te koncentracije manje od  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  kod slabih elektrolita, odnosno  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  kod pravih elektrolita. Kod koncentracija iona većih od tih graničnih koncentracija moramo u izraz za konstantu ravnoteže uvrštavati aktivitete iona. Tada se obično konstanta ravnoteže označuje sa  $K^\ominus$  i naziva se standardnom konstantom ravnoteže. Međutim, kako je koeficijent aktiviteta kod visoke ionske jakosti (v. str. 416) stalан (što se postiže dodatkom otopini nekih »neutralnih elektrolita«), vrijednost  $K_c$  je stalna pa se u takvom slučaju mogu uvrštavati koncentracije u zakon ravnoteže.

Pri otapanju elektrolita u vodi dolazi zbog hidratacije do disocijacije elektrolita, što možemo prikazati ovom općenitom jednadžbom:



Ako je elektrolit jak, BA je potpuno disociran na ione, a kod slabog elektrolita BA je samo djelomično disociran i postoji ravnoteža između nedisociranih molekula BA i hidratiziranih iona  $\text{B}^+$  i  $\text{A}^-$ . Kazali smo da pri promatranju ionskih reakcija u vodenim otopinama možemo i izostaviti oznaku hidratacije te jednadžbe disociacijske ravnoteže možemo jednostavno pisati ovako:



Konstanta ravnoteže dana je ovim odnosom:

$$\frac{[\text{B}^+][\text{A}^-]}{[\text{BA}]} = K_c \quad (9-11)$$

Iznad graničnih koncentracija bolje je definirati standardnu konstantu ravnoteže  $K^\ominus$ :

$$\frac{a_{\text{B}} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{BA}}} = K^\ominus \quad (9-12)$$

ili:

$$\frac{(y_{\text{B}} [\text{B}^+]/\text{mol dm}^{-3})(y_{\text{A}^-} [\text{A}^-]/\text{mol dm}^{-3})}{y_{\text{BA}} [\text{BA}]/\text{mol dm}^{-3}} = K^\ominus.$$

Za razliku od  $K_c$ ,  $K^\ominus$  je bezdimenzijska veličina, tj. čisti je broj i jedinica je 1.

Konstantu ravnoteže  $K_c$  nazivamo u ovom slučaju konstantom disocijacije dotičnog elektrolita. Što je veća brojčana vrijednost konstante disocijacije, to je veća koncentracija iona u odnosu prema nedisociranim molekulama u otopini dotičnog elektrolita. Dakle, vrijednost konstante disocijacije jest mjerilo za jakost elektrolita.

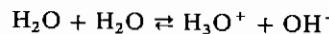
Umjesto konstantom disocijacije možemo jakost elektrolita izraziti i *stupnjem disocijacije* koji označujemo grčkim slovom  $\alpha$ . Stupanj disocijacije označuje nam onaj dio molekula nekog elektrolita koji je disociiran na ione. Kod potpune je disocijacije  $\alpha = 1$ , odnosno općenito je:

$$0 \leq \alpha \leq 1.$$

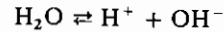
Kod procesa disocijacije nismo izeli u obzir vodu pa se koncentracija vode ne pojavljuje u izrazu za ravnotežu. To vrijedi sasvim općenito za sve reakcije u razrijedjenim vodenim otopinama kod kojih u reakciji sudjeluje i voda. Naime, parcijalni tlak vodene pare razrijedjenih vodenih otopina približno je isti kao i čiste vode. Dakle, koncentracija (odnosno aktivitet) vode u razrijedjenim vodenim otopinama približno je konstantna pri stalnoj temperaturi. Zbog toga možemo kod svih izraza za ravnotežu u razrijedjenim otopinama izostaviti koncentraciju vode, odnosno njezina je vrijednost ( $1000 \text{ g dm}^{-3}/18,015 \text{ g mol}^{-1} = 55,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) sadržana u vrijednosti konstante ravnoteže (tj. otopina se tretira kao smjesa u kojoj su sve komponente ravnopravne):

$$K_c' \cdot 55,5 \text{ mol dm}^{-3} = \frac{[\text{B}^+][\text{A}^-]}{[\text{BA}]}$$

**9.2.1. Ravnoteže u otopinama kiselina i baza.** Kazali smo da je i voda vrlo slabo ionizirana na vodikove ione ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) i hidroksid-ione ( $\text{OH}^-$ ), te u čistoj vodi i u vodenim otopinama postoji ova ravnoteža ionizacije:



ili kraće:



gdje  $\text{H}^+$  faktično predočava  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Konstanta ravnoteže dana je izrazom ( $[\text{H}_2\text{O}]$  je konstanta):

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad (9-13)$$

i naziva se *ionski produkt vode*. Vrijednost  $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  vrijedi za  $25^\circ\text{C}$  (točna vrijednost je  $1,0081 \cdot 10^{-14}$ ), dok je pri nižim temperaturama manja (npr. pri  $0^\circ\text{C}$  je  $K_w = 0,11 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ), a pri višim temperaturama veća od te vrijednosti (tako je pri  $50^\circ\text{C}$   $K_w = 5,35 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ).

Prema tome, u čistoj vodi kao i u svakoj vodenoj otopini mora biti umnožak koncentracije vodikovih iona i hidroksid-iona konstantan; pri  $25^\circ\text{C}$  mora biti  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ .

Odatle izlazi da je koncentracija vodikovih iona bilo koje vodene otopine određena (pri  $25^\circ\text{C}$ ) sa:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{[\text{OH}^-]} \quad (9-14)$$

Analogno je koncentracija hidroksid-iona bilo koje vodene otopine dana ovim odnosom:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{[\text{H}^+]} \quad (9-15)$$

Drugim riječima, ako je određena koncentracija vodikovih iona neke vodene otopine, time je točno određena i koncentracija hidroksid-iona te otopine i obratno.

Kako se voda ionizira na jednaki broj vodikovih iona i hidroksid-iona, to je u čistoj vodi koncentracija vodikovih iona jednaka koncentraciji hidroksid-iona i pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad (9-16)$$

Zbog jednakih koncentracija vodikovih iona i hidroksid-iona u čistoj vodi, čista voda je neutralna. Isto tako je onda neutralna i svaka vodena otopina koja sadrži jednakih koncentracija vodikovih iona i hidroksid-iona. Dakle, neka je vodena otopina neutralna kada je  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ . Ako je koncentracija vodikovih iona veća od  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , mora biti koncentracija hidroksid-iona manja od  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , tj. u otopini prevladavaju vodikovi ioni i otopina je kisela. Obratno, ako je koncentracija hidroksid-iona veća od  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentracija vodikovih iona manja je od  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  i takva otopina je lužnata. Dakle:

neutralna otopina:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

kisela otopina:  $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  a  $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

lužnata otopina:  $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  a  $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

No, i u neutralnoj i u kiseloj i u lužnatoj otopini mora biti (kod  $25^\circ\text{C}$ ):  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ .

Prema tome, *koncentracija vodikovih iona* istodobno služi kao mjeru za kiselost i lužnatost otopina. U praktičnom kemijskom radu kreće se koncentracija vodikovih iona razrijedjenih vodenih otopina u intervalu od oko  $10^{-14}$  do oko  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Drugim riječima, vrijednost koncentracije vodikovih iona razrijedjenih vodenih otopina obično je vrlo mali broj, tj. broj izražen s visokom negativnom potencijom. Da se ne mora vrijednost koncentracije vodikovih iona izražavati takvom visokom negativnom potencijom, predložio je (1909) danski kemičar P. L. SØRENSEN da se izražava samo negativnim eksponentom potencije, tzv. *eksponentom ili potencijom vodikovih iona*, što se kratko označuje sa pH ili  $p_{\text{H}}$  (čitaj: peha). Dakle:

$$[\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3} = 10^{-\text{pH}} \quad (9-17)$$

odnosno:

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3}), \quad (9-18)$$

tj. pH je negativni logaritam vrijednosti koncentracije vodikovih iona. Odatle je onda

$$[\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3} = \text{antilog}(-\text{pH}).$$

Nakon ove historijske definicije pH je bio definiran aktivitetom vodikovih iona,  $a(\text{H}^+)$ :

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+),$$

$$\text{pH} = -\log(c(\text{H}^+))/\text{mol dm}^{-3} \quad (9-19)$$

tj.

i to u području  $2 < \text{pH} < 12$  za vodene otopine (1:1 elektrolita) kojih je koncentracija manja od  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Danas je pH definiran elektromotornom silom (v. str. 514) odgovarajućeg članka i standardnim puferima (v. str. 503), tj. pH je definiran postupkom određivanja odnosno mjerena.

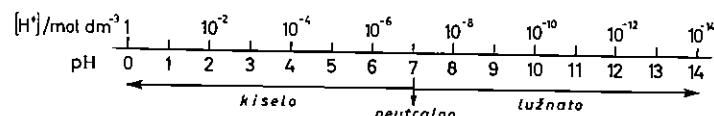
Dakle, pH vodenih otopina obično ima vrijednosti između 0 i 14, no može biti  $\text{pH} < 0$  ili  $\text{pH} > 14$ , već prema koncentraciji vodikovih iona otopine:

neutralna otopina:  $\text{pH} = 7$

kisela otopina:  $\text{pH} < 7$

lužnata otopina:  $\text{pH} > 7$

ili grafički:



Na primjer, koliki je pH (definiran jednadžbom (9-18)) otopine kojoj je  $[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ? Rješenje:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log([\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3}) = -\log(7,6 \cdot 10^{-4}) = -(\log 7,6 - 4) = \\ &= 4 - 0,881 = 3,119.\end{aligned}$$

Ili, kolika je  $[\text{H}^+]$  otopine ako je  $\text{pH} = 4,70$ ?

Rješenje:

$$\begin{aligned}[\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3} &= 10^{-\text{pH}} = \text{antilog}(-4,70) = \text{antilog}(0,30 - 5) = \\ &= 2,00 \cdot 10^{-5}.\end{aligned}$$

Isto tako možemo uvesti i za koncentraciju hidroksid-ionu:

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]/\text{mol dm}^{-3}). \quad (9-20)$$

Na analogan način možemo izraziti i konstantu ravnoteže pomoću negativnog eksponenta  $\text{pK}_c$ :

$$\text{pK}_c = -\log(K_c/\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}). \quad (9-21)$$

gdje  $\Sigma$  označuje sumu stehiometrijskih koeficijenata odnosno sumu koeficijenata produkata — sumu koeficijenata reaktanata.

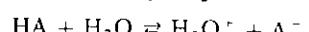
Logaritmiramo li sada izraz za ionski produkt vode (9-13), dobijemo:

$$\begin{aligned}\log([\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3}) + \log([\text{OH}^-]/\text{mol dm}^{-3}) &= \log(K_w/\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}) = \log 10^{-14} \\ -\log([\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3}) + \{-\log([\text{OH}^-]/\text{mol dm}^{-3})\} &= -\log(K_w/\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}) = 14\end{aligned}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14. \quad (9-22)$$

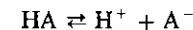
Odatle možemo iz poznatog pH lako izračunati pOH, odnosno koncentraciju hidroksid-ionu otopine, i obratno.

U vodenim otopinama kiselina postoji ova ravnoteža ionizacije:



## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

odnosno



gdje nam  $\text{H}^+$  označuje oksonijev ion a ne proton. Konstanta ravnoteže dana je odnosom:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_A. \quad (9-23)$$

Konstantu  $K_A$  nazivamo *konstantom ionizacije ili disocijacije kiseline*. Ona je mjerilo jakosti kiseline. Što je konstanta ionizacije (ili disocijacije) kiseline veća, to je kiselina jača, i obratno. Naiče, što je konstanta ionizacije kiseline veća, to je veća koncentracija vodikovih iona u odnosu prema neioniziranim molekulama kiseline u otopini.

Prema vrijednosti konstante ionizacije kiseline obično razlikujemo:

vrlo slabe kiseline sa  $K_A \leq 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

slabe kiseline sa  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \leq K_A \leq 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

jake kiseline sa  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \leq K_A \leq 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$

vrlo jake kiseline sa  $K_A > 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$ .

U tablici 9-I imamo nekoliko primjera kiselina raznih jakosti.

TABLICA 9-I  
Važniji sistemi »kiselina-baza« i odgovarajuće konstante ionizacije kiseline

Sistem »kiselina-baza«	$K_A$ $\text{mol dm}^{-3}$
$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	oko $10^{10}$
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	oko $10^3$
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	oko $10^3$
$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	55
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	oko 20
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,43 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,754 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$1,3 \cdot 10^{-4}$ odn. $4,5 \cdot 10^{-7}$ (str. 825)
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$5 \cdot 10^{-8}$
$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$6,2 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$6 \cdot 10^{-10}$
$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$	$6,3 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}^-$	$2,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-12}$
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$3 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$	oko $10^{-21}$
$\text{HO}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$	oko $10^{-21}$

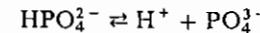
Kod poliprotonskih kiselina imamo, kako znamo, postupnu ionizaciju, te u njihovim vodenim otopinama postoji odgovarajući broj ionizacijskih ravnoteža. Tako u otopini triprotonske fosfatne kiseline postoje tri ionizacijske ravnoteže, kojima odgovaraju tri konstante kiseline:



$$\frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$



$$\frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

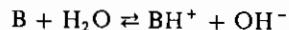


$$\frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

U ovom slučaju, a i općenito, konstante ionizacije poliprotonskih kiselina opadaju približno za faktor  $10^{-5}$  (tj.  $K_n/K_{n-1} \approx 10^{-5}$ ). Tako imamo i kod  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $K_{\text{HSO}_4^-} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ; zatim kod  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :  $K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $K_{\text{HSO}_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ ; nadalje su kod  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ ; ili kod  $\text{H}_2\text{S}$ :  $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $K_{\text{HS}^-} = 3 \cdot 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$  itd.

U tablici 9-I navedeno je nekoliko važnijih sistema »kiselina-baza« s odgovarajućim konstantama ionizacije kiseline.

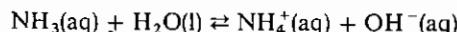
U vodenim otopinama baza postoji ova općenita ravnoteža ionizacije, odnosno disocijacije:



Za konstantu ravnoteže imamo onda odnos:

$$\frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_{\text{B}} \quad (9-24)$$

Konstantu  $K_{\text{B}}$  nazivamo konstantom ionizacije ili disocijacije baze i njezina vrijednost jest mjerilo jakosti baze. Tako je amonijak slaba baza s konstantom ionizacije  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ :



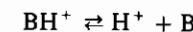
$$K_{\text{B}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

No, kako je  $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$ , to je konstanta ionizacije baze:

$$K_{\text{B}} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}^+]} \cdot K_w$$

## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

Kako je nadalje:



$$\frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = K_A$$

to je konačno konstanta ionizacije baze:

$$K_B = \frac{K_w}{K_A} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{K_A}, \quad (9-25)$$

gdje je  $K_A$  konstanta ionizacije konjugirane kiseline od dotične baze. Vidimo, dakle, da su konstanta ionizacije baze i konstanta ionizacije njoj odgovarajuće kiseline međusobno povezane. Što je baza jača ( $K_B$  je velika), to je konjugirana kiselina slabija ( $K_A$  je mala). U tablici 9-II nalaze se mjerjenjem dobivene vrijednosti konstanti ionizacije baze ( $K_B$ ) nekih baza.

TABLICA 9-II  
Konstante ionizacije baze ( $K_B$ )

Baza	$K_B$ mol dm <sup>-3</sup>	Baza	$K_B$ mol dm <sup>-3</sup>
$\text{NH}_3$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{CN}^-$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{S}^{2-}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$\text{H}_2\text{BO}_3^-$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{HS}^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{PO}_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$\text{SiO}_4^{4-}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$\text{HSO}_4^-$	$6,99 \cdot 10^{-13}$
$\text{CO}_3^{2-}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$5,70 \cdot 10^{-10}$
$\text{HCO}_3^-$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$\text{NO}_2^-$	$1,4 \cdot 10^{-11}$

Iz poznate konstante ionizacije kiseline (odnosno baze) možemo izračunati koncentraciju vodikovih iona (odnosno hidroksid-iona) neke otopine kiseline (odnosno baze) poznate koncentracije. Računi su jednostavniji ako se zadovoljavamo manjom točnosti i ne uzimamo u obzir koeficijente aktiviteta.

Izračunajmo, npr., pH otopine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Konstanta ionizacije kiseline dana je ovim odnosom:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Kako je  $\text{CH}_3\text{COOH}$  slaba kiselina, to vrlo male koncentracije  $[\text{H}^+]$  i  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  možemo zanemariti s obzirom na znatno veću koncentraciju nedisociiranih molekula  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i postaviti  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Osim toga  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ , jer  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ionizira na isti broj vodikovih iona i acetat-iona. Prema tome imamo:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{1 \text{ mol dm}^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(4,2 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 4,2 = 2,4.$$

Ili, izračunajmo, npr., pH otopine  $\text{NH}_3$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Konstanta ionizacije baze od  $\text{NH}_3$  dana je odnosom:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Kako je  $\text{NH}_3$  slaba baza, to je analogno prvom primjeru  $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , a osim toga je:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-].$$

Odatle je:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{0,1 \text{ mol dm}^{-3}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Onda iz ionskog produkta vode izlazi:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(7,7 \cdot 10^{-12}) = 12 - \log 7,7 = 11,1.$$

Kod točnih računa i vrlo malih koncentracija kiseline, odnosno baze (manjih od  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) moramo, naravno, u izraz za konstantu ionizacije kiseline ( $K_A$ ), odnosno baze ( $K_B$ ), uvrstiti koncentraciju neionizirane slabe kiseline, odnosno baze. Znači, u navedenom primjeru izračunavanja pH otopine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  moramo uvrstiti u nazivnik izraza za konstantu kiselinske koncentracije  $\text{CH}_3\text{COOH}$  umanjujući onu koncentraciju  $\text{CH}_3\text{COOH}$  koja se ionizira na ione  $\text{H}^+$  i  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Kako je koncentracija iona  $\text{H}^+$  (ili  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) jednaka koncentraciji ionizirane  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , to je izraz za konstantu ionizacije octne kiseline (etan-kiseline).

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Odatle izlazi:

$$[\text{H}^+]^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} [\text{H}^+] - 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.$$

Uvrštenjem vrijednosti za  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  i rješenjem te kvadratne jednadžbe dobijemo  $[\text{H}^+]$ . Lako se možemo uveriti računom da je razlika između tako izračunate  $[\text{H}^+]$  i one približno izračunane (v. prije) samo oko +1%.

Izračunajmo sada pH otopine amonij-klorida,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . To je sol slabe baze i jake kiseline. Kako je  $\text{NH}_4^+$  mnogo jača kiselina ( $K_A = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ ) nego što je  $\text{Cl}^-$  baza ( $K_B = 10^{-17} \text{ mol dm}^{-3}$ ), očito je da će otopina od  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reagirati kisela, tj. pH će biti manji od 7. Iz konstante kiseline iona  $\text{NH}_4^+$ :

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

izlazi:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{0,1 \text{ mol dm}^{-3}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(7,1 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 7,1 = 4,3.$$

Potpuno analogno možemo izračunati i pH otopine neke soli slabe kiseline i jake baze, npr.  $\text{KCN}$ . Kako je  $\text{CN}^-$  mnogo jača baza ( $K_B = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) nego što je  $\text{Na}^+$  kiselina (izvanredno slaba kiselina), to će otopina reagirati lužnato, tj. pH će biti veći od 7. Tako za otopinu  $\text{KCN}$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  dobijemo iz konstante baze iona  $\text{CN}^-$ :

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{0,1 \text{ mol dm}^{-3}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

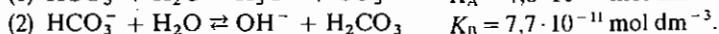
Odatle je

$$\text{pOH} = -\log(1,3 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 1,3 = 2,9$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,9 = 11,1.$$

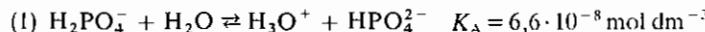
Promotrimo sada otopine *amfolita* (str. 432 i 434), tj. molekulske vrste koje se ponašaju i kao kiseline i kao baze. Amfoliti su anioni poliprotonskih kiselina (v. tablicu 9-I). Uzmimo kao primjer hidrogenkarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), dihidrogenfosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) i hidrogenfosfat ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

U otopini hidrogenkarbonata postoje ove protolitičke ravnoteže:

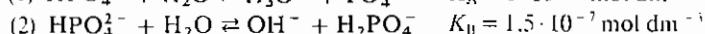


Vrijednost za  $K_A$  uzeta je iz tablice 9-I, a vrijednost za  $K_B$  izračunata je iz izraza (9-25) uvrstivši  $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Vidimo, da je  $K_B > K_A$  (no razlika je mala) i možemo zaključiti da ravnoteža (2) uglavnom dirigira reakciju otopine hidrogenkarbonata; otopina je vrlo slabo lužnata. Približnu vrijednost pH otopine hidrogenkarbonata možemo izračunati na isti način kao i do sada uvezši u obzir ravnotežu (2). Račun je približan jer je zanemarena ravnoteža (1). To se, međutim, može učiniti kada je velika razlika između  $K_A$  i  $K_B$ . Takav je slučaj kod dihidrogenfosfata i hidrogenfosfata.

U otopini dihidrogenfosfata uspostavljaju se protolitičke ravnoteže:



Kako je  $K_A \gg K_B$ , reakciju otopine dirigira ravnoteža (1); otopina je kisela ( $\text{pH} \approx 4,5$ ). Obratan je slučaj u otopinama hidrogenfosfata, jer je:



Kako je  $K_B \gg K_A$ , reakciju otopine određuje ravnoteža (2); otopina je lužnata ( $\text{pH} \approx 9,5$ ). Konecentraciju vodikovih iona, odnosno pH otopine možemo, dakle, izračunati iz ravnoteže (1) za otopinu dihidrogenfosfata, odnosno iz ravnoteže (2) za otopinu hidrogenfosfata.

Da vidimo sada što će se dogoditi kada otopini neke slabe kiseline dodamo neku jaku kiselinsku ili neku sol dotične slabe kiseline. Iz izraza za konstantu kiseline

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

izlazi da se povećanjem koncentracije bilo-vodikovih iona bilo aniona kiseline mora povećati koncentracija neionizirane slabe kiseline, tj. mora se smanjiti ionizacija slabe kiseline. Drugim riječima, dodatkom istoimenih iona u vodenu otopinu neke slabe kiseline smanji se njezina ionizacija.

Tako smo, npr., izračunali da je pH otopine octene kiseline koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  jednak 2,4. Izračunajmo sada na koju će vrijednost porasti pH te otopine octene kiseline ako joj dodamo toliko natrij-acetata da je koncentracija od  $\text{CH}_3\text{COONa} 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kako je  $\text{CH}_3\text{COONa}$  kao sol potpuno disociранa ion  $\text{Na}^+$  i ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , a kako je  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vrlo slabo ionizirana, to je koncentracija iona  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  u našoj smjesi praktički jednaka  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kako je isto tako i koncentracija  $\text{CH}_3\text{COOH}$  jednaka  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , to je:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 1 \text{ mol dm}^{-3}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Dakle, koncentracija vodikovih iona vodenе otopine koja sadrži  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$  jest:

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

te je pH te otopine:

$$\text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,8 = 4,7.$$

Prema tome, dodatkom natrij-acetata otopini octene kiseline smanji se njezina kiselost, odnosno u konkretnom primjeru pH je porastao od 2,4 na 4,7.

Što vrijedi za vodenu otopinu slabe kiseline, vrijedi i za vodenu otopinu svakoga slabog elektrolita pa i slabe baze, tj. dodatkom istoimenih iona vodenе otopini neke slabe baze smanji se njezina ionizacija, odnosno disocijaciju.

Izračunali smo, npr., da je pH otopine amonijaka koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  jednak 11,1. Izračunajmo koliki će biti pH te otopine kada joj dodamo amonij-klorida toliko da i  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$  bude  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kako je  $\text{NH}_4\text{Cl}$  potpuno disociiran, to je koncentracija iona  $\text{NH}_4^+$  u otopini  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kako je opet  $\text{NH}_3$  vrlo slabo ioniziran, to je koncentracija  $\text{NH}_3$  u toj otopini također  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Onda iz konstante baze izlazi:

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot 0,1 \text{ mol dm}^{-3}}{0,1 \text{ mol dm}^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Odatle je:

$$\text{pOH} = -\log(1,6 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,6 = 4,8$$

## 9.2. Ravnoteža u otopinama elektrolita

te je

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,8 = 9,2.$$

Dakle, dodatkom amonij-klorida otopini amonijaka smanji se njezina lužnatost, odnosno u našem primjeru je pH opao od 11,1 na 9,2.

Takve otopine koje sadrže slabu kiselinu i njoj odgovarajuću sol, odnosno slabu bazu i njoj odgovarajuću sol, nazivamo *tamponskim otopinama* ili *pufer-otopinama*. Naime, takve tamponske otopine imaju svojstvo da neznatno mijenjaju svoj pH dodatkom jake baze, odnosno kiseline. Drugim riječima, tamponske otopine imaju konstantan pH. Zbog toga su tamponske otopine vrlo važne za sve reakcije koje se moraju dogadati u otopinama konstantnog pH.

Na idućem primjeru pokazat ćemo tamponsko djelovanje otopine koja sadrži npr.  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Prijе smo izračunali da je pH te otopine 4,7, odnosno točnije 4,74. Dodajmo sada, npr., na  $100 \text{ ml}$  ove otopine  $1 \text{ ml}$  otopine  $\text{NaOH}$  koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Dodana lužina neutralizira ekvivalentnu količinu u otopini prisutne octene kiseline, tj.  $1 \text{ ml}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Time nastane ekvivalentna količina natrij-acetata. Dakle, dodatkom lužine smanji se koncentracija octene kiseline na

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 \text{ mol dm}^{-3} - 0,01 \text{ mol dm}^{-3} = 0,99 \text{ mol dm}^{-3}$$

dok se koncentracija natrij-acetata poveća:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 \text{ mol dm}^{-3} + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} = 1,01 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Uvrstimo li te vrijednosti u odnos za konstantu ionizacije octene kiseline, dobijemo:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 1,01 \text{ mol dm}^{-3}}{0,99 \text{ mol dm}^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0,99 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}{1,01 \text{ mol dm}^{-3}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(1,76 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,76 = 4,75.$$

Dakle, dodatkom  $1 \text{ ml}$  otopine  $\text{NaOH}$  koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  na  $100 \text{ ml}$  tamponske otopine promijenio se pH te otopine svega za 0,01. Međutim, da smo  $1 \text{ ml}$  otopine  $\text{NaOH}$  dodali na  $100 \text{ ml}$  čiste vode, promijenio bi se pH od 7 na 12, jer bi tim dodatkom lužine nastala otopina  $\text{NaOH}$  koncentracije  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**9.2.2. Ravnoteža u otopinama kompleksa.** Dodamo li otopini bakrene(II) soli u velikom suvišku amonijaka, promijeni se svijetlomodra boja kompleksnog iona  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  u tamnomodru boju kompleksnog iona  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . O toj reakciji supstitucije već smo govorili (v. str. 421):

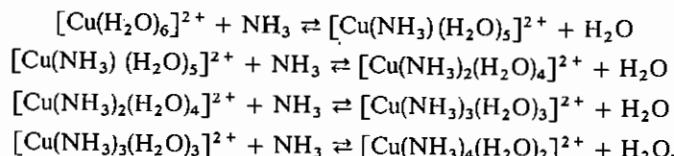


No, dodajemo li otopinu amonijaka (nakon otapanja nastalog taloga bazične bakrene soli) polagano, modra boja otopine je s porastom koncentracije  $\text{NH}_3$  postupno sve intenzivnija. Znači, u amonijačnoj otopini bakrene(II) soli ne postoji samo kompleksni ion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  već moraju postojati ravnoteže između

raznih vrsta aminskih kompleksnih iona bakra i te se ravnoteže pomicu s promjenom koncentracije amonijaka.

Ispitivanjem otopina kompleksa nađeno je da s porastom koncentracije stvaraca kompleksa postupno raste broj liganada supstituiranih i vezanih za centralni atom, odnosno ion. Drugim riječima, u otopinama kompleksa postoje ravnoteže između svih niže i više supstituiranih kompleksnih molekulske vrste. Za ta ispitivanja posebno je zaslužan švedski kemičar J. BJERRUM.

Tako je nađeno da u amonijačnim otopinama bakrenih(II) soli postoje ove ravnoteže:



Ako zanemarimo hidrataciju tim su ravnotežama odgovarajuće konstante ravnoteže dane ovim odnosima:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4.3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ K_2 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{3.6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ K_3 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{3.0} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ K_4 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{2.3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Tako definiranu konstantu kompleksne ravnoteže nazivamo *konstantom nastajanja* ili *stabilnosti kompleksa*. Njezina vrijednost daje nam jakost dotičnog kompleksa, tj. što je konstanta nastajanja kompleksa veća, to je kompleks stabilniji, i obratno. Međutim, stabilnost kompleksa često se daje i *konstantom raspada* ili *nestabilnosti kompleksa*, tj. recipročnom vrijednošću konstante nastajanja kompleksa. Dakle, što je konstanta raspada kompleksa manja to je kompleks stabilniji. Umnožak *konstanata stabilnosti pojedinačnih kompleksa* (u navedenom konstante  $K_1, K_2, K_3$ , i  $K_4$ ) daje nam *ukupnu konstantu stabilnosti kompleksa*, koju označujemo  $\beta_n$ :

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n, \quad (9-26)$$

gdje je  $n$  ukupni broj liganada vezanih na centralni atom, odnosno ion. Dakle, u našem je slučaju nastajanja kompleksnog iona  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ukupna konstanta stabilnosti kompleksa:

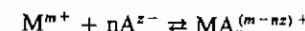
$$\begin{aligned} \beta_4 &= 10^{4.3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{3.6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{3.0} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{2.3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = \\ &= 10^{13.2} \text{ dm}^{12} \text{ mol}^{-4} \end{aligned}$$

## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

a dana je ovim odnosom:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{13.2} \text{ dm}^{12} \text{ mol}^{-4}.$$

Ili bilo za koju kompleksnu ravnotežu općenitog tipa:



dana je ukupna konstanta stabilnosti kompleksa ovim odnosom:

$$\beta_n = \frac{[\text{MA}_{(m-nz)}^{(m-nz)+}]}{[\text{M}^{m+}][\text{A}^{z-}]^n}. \quad (9-27)$$

Pojedinačne konstante stabilnosti kompleksa  $K_n$  nazivamo još *sukcesivnim* ili *konsekutivnim konstantama*, a ukupnu konstantu  $\beta_n$  *kumulativnom konstantom stabilnosti kompleksa*.

Vrijednosti kumulativnih konstanata kreću se u vrlo velikom rasponu, i to od vrijednosti manjih od  $1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  za izvanredno slabe kompleksse (npr. kod kompleksnog iona  $[\text{Ti}(\text{NH}_3)]^+$  je  $\beta_1 = 0,12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) pa sve do vrlo velikih vrijednosti kod izvanredno stabilnih kompleksa (tako npr., kod kompleksnog iona  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  je  $\beta_6 = 10^{37} \text{ dm}^{18} \text{ mol}^{-6}$ , a kod kelatnog kompleksa  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  je  $\beta_3 = 10^{49} \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3}$ ). Zbog toga se i konstante stabilnosti kompleksa često daju na logaritamskoj skali:  $\log(K_n/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$  i  $\log(\beta_n/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-n})$ . Kadak se  $\log(K_n/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$  označuje s  $pK_n$  a  $\log(\beta_n/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-n})$  s  $p\beta_n$ . Obično se stabilnim kompleksom smatra onaj koji ima  $\log(\beta/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}) > 8$ .

Iz navedenih primjera bakrenih(II) aminskih kompleksa vidi se da vrijednosti sukcesivnih konstanata stabilnosti kompleksa opadaju:

$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4.$$

To je općenita pojava koja je vezana za činjenicu da već koordinirani ligandi elektrostatski odbijaju pridolazeći ligand. Osim toga, veća je vjerojatnost vezanja prvog liganda nego drugog, a ovog opet veća nego trećeg, itd.

**9.2.3. Ravnoteža između otopine i neotopljenog kristala.** Topljivost neke soli ovisi u manjoj ili većoj mjeri o prisutnosti drugih tvari u otopini. Prisutnost drugih tvari u otopini može imati ovaj utjecaj na topljivost soli:

- (a) topljivost soli raste zbog porasta ionske jakosti
- (b) topljivost soli raste zbog nastajanja topljivijih kompleksa;
- (c) topljivost soli se smanjuje zbog djelovanja istovrsnog iona.

**9.2.3.1. Utjecaj ionske jakosti na topljivost soli.** Topljivost soli određena je (pri određenoj temperaturi) koncentracijom iona u zasićenoj otopini iznad neotopljenih kristala, tj. njezinim produktom topljivosti. Za soli jednovalentnih iona općenitog sastava  $\text{B}^+\text{A}^-$  dan je produkt topljivosti ovim izrazom:

$$[\text{B}^+][\text{A}^-] = K_s \quad (9-28)$$

Većina soli su jaki elektroliti, tj. potpuno su disociirane na ione u vodenoj otopini. Ako je topljivost soli velika, onda je i koncentracija njezinih iona u otopini velika, tako da su i međionske privlačne silne znatne. Pogotovo to vrijedi onda

kada otopina soli sadrži neki »neutralni elektrolit«, npr.  $\text{KNO}_3$ . U takvim slučajevima onda su i koeficijenti aktiviteta iona znatno niži od jedan, pa se svakako moraju uzeti u obzir. Drugim riječima, kod topljivih soli, u čijim je zasićenim otopinama koncentracija njihovih iona veća od  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (kod soli s viševalentnim ionima i manja od te vrijednosti), moramo u izraz za produkt topljivosti uvrstiti umjesto koncentracije odgovarajuće aktivitete, tj.:

$$\frac{[\text{B}^+]}{\text{mol dm}^{-3}} \cdot y_{\text{B}^+} \cdot \frac{[\text{A}^-]}{\text{mol dm}^{-3}} \cdot y_{\text{A}^-} = K_s^e.$$

Odatle je:

$$\frac{[\text{B}^+]}{\text{mol dm}^{-3}} \cdot \frac{[\text{A}^-]}{\text{mol dm}^{-3}} = \frac{K_s^e}{y_{\text{B}^+} \cdot y_{\text{A}^-}}. \quad (9-29)$$

U čistim zasićenim otopinama vrlo slabo topljivih soli koeficijenti aktiviteta njihovih iona približno su jednaki jedan, pa za takve otopine vrijedi jednostavan izraz (9-28) za produkt topljivosti. Međutim, nalaze li se u takvим zasićenim otopinama slabo topljivih soli još i drugi elektroliti, dolazi zbog promjene ionske jakosti (v. str. 416) do manje ili veće promjene koeficijentata aktiviteta iona slabo topljive soli. Što je koncentracija stranog elektrolita veća i što su naboji njegovih iona veći, to je veća ionska jakost, pa su to manji koeficijenti aktiviteta iona teško topljive soli. Što su pak manji koeficijenti aktiviteta, to je prema spomenutom izrazu (9-29) veći umnožak koncentracije iona, tj. to je veća topljivost soli. Drugim riječima, topljivost neke soli raste s porastom ionske jakosti, tj. u prisutnosti drugih elektrolita. Što su koncentracije i naboji iona tih stranih elektrolita veći, to je topljivost soli veća.

Tako je, npr., topljivost srebro-klorida u čistoj vodi  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajmo topljivost  $\text{AgCl}$  u otopini  $\text{KNO}_3$  koncentracije  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ionska jakost ove otopine  $\text{KNO}_3$  jest (v. str. 380):

$$I_c = \frac{1}{2} [(z_K^2 \cdot c_K) + (z_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot c_{\text{NO}_3^-})] = \\ = \frac{1}{2} [(1^2 \cdot 0,2 \text{ mol dm}^{-3}) + (1^2 \cdot 0,2 \text{ mol dm}^{-3})] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Odatle je (v. str. 416):

$$\log y_{\text{AgCl}} = -0,5z_+ z_- \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}} = -0,5 \sqrt{0,2} = -0,2236 = 0,7764 - 1$$

te je koeficijent aktiviteta od  $\text{AgCl}$ :

$$J_{\text{AgCl}} = 0,6.$$

Naravno da i ion  $\text{Ag}^+$  i ion  $\text{Cl}^-$  imaju istu tu vrijednost koeficijenta aktiviteta. Kako su koncentracije iona  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iste i kako su iin koeficijenti aktiviteta isti, to izraz za produkt topljivosti od  $\text{AgCl}$  možemo pisati ovako:

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{y_{\text{Ag}^+} \cdot y_{\text{Cl}^-}} \\ [\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_s}{y_{\text{Ag}^+}^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{0,6^2}$$

## 9.2. Ravnoteža u otopinama elektrolita

Odatle je koncentracija iona  $\text{Ag}^+$ , a time i topljivost srebro-klorida u otopini kalij-nitrata koncentracije  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  jednaka:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{0,6^2}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}{0,6} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dakle, topljivost od  $\text{AgCl}$  u ovoj otopini kalij-nitrata je otprilike 70% veća nego u čistoj vodi. Na analogni način možemo izračunati da je topljivost u otopini kalij-sulfata iste koncentracije čak oko 2,5 puta veća, jer dolazi do izražaja veći naboj iona  $\text{SO}_4^{2-}$ .

9.2.3.2. Utjecaj nastajanja kompleksa na topljivost soli. Nalazi li se u otopini takav elektrolit koji s jednim od iona teško topljive soli daje vrlo slabo disociran kompleksni ion, onda može topljivost, inače teško topljive soli, vrlo znatno porasti u takvoj otopini stvaraoča kompleksa. Naime, koncentracija »slobodnih« iona teško topljive soli u njezinoj zasićenoj otopini (iznad netopljene soli) određena je produktom topljivosti te soli:

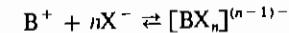
$$[\text{B}^+] [\text{A}^-] = K_s.$$

Smanjimo li sada koncentraciju kationa ili aniona u toj zasićenoj otopini soli, mora se sol dalje otapati, dok se opet ne uspostavi vrijednost produkta topljivosti, tj. topljivost soli raste. Koncentraciju kationa ili aniona u otopini možemo smanjiti ako bilo kojeg vežemo u vrlo slabo disociran spoj ili kompleksni ion. O prvom slučaju već smo govorili (v. str. 438) kod otapanja teško topljivih soli slabih kiselina u otopinama jakih kiselina. Tu imamo smanjivanje koncentracije aniona soli zbog protolitičke reakcije:



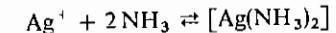
jer je HA slaba kiselina i ravnoteža je pomaknuta sasvim na desnu stranu. Pogotovo je ravnoteža pomaknuta nadesno ako je HA hlapljiva ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  itd.) ili nepostojana ( $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  itd.).

Drugi slučaj, tj. vezanje »slobodnih« iona teško topljive soli u vrlo slabo disociране kompleksne ione ili molekule, možemo prikazati ovakvom općenitom jednadžbom:



gdje je  $\text{X}^-$  anion soli koji stvara kompleks. Što je kompleks  $[\text{BX}_n]^{(n-1)-}$  stabilniji, tj. što je veća konstanta nastajanja kompleksa, to je manja koncentracija iona  $\text{B}^+$  u otopini, te se to lakše teško topljiva sol otapa u otopini stvaraoča kompleksa.

Izračunajmo, npr., topljivost srebro-klorida u otopini amonijaka koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kao što smo rekli, topljivost srebro-klorida u čistoj vodi je  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dodatkom amonijaka zasićenoj otopini iznad taloga srebro-klorida zbiva se ova kompleksna reakcija:



Konstanta nastajanja kompleksa ima ovu vrijednost:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2} = 10^7 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}.$$

Dakle, u amonijačnoj otopini iznad taloga srebro-klorida imamo u ravnoteži ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Kako je otopina elektroneutralna, mora biti zbroj koncentracija kationa jednak koncentraciji aniona, tj.:



Koncentracija iona  $\text{Cl}^-$  nam ujedno predstavlja i koncentraciju otopljenog  $\text{AgCl}$ , tj. topljivost srebro-klorida u amonijačnoj otopini. Prema tome, za otopinu amonijaka koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  vrijedi ovaj odnos:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot 1^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 10^7 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}.$$

Odatle je:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] \cdot 10^7$$

pa je:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}^+] \cdot 10^7 \approx [\text{Ag}^+] \cdot 10^7.$$

Kako je dalje iz produkta topljivosti, koji određuje koncentraciju iona  $\text{Cl}^-$  u otopini iznad taloga  $\text{AgCl}$ :

$$[\text{Cl}^-] \approx \frac{10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{[\text{Ag}^+]}$$

to je, ako izjednačimo koncentracije iona  $\text{Cl}^-$ :

$$[\text{Ag}^+] \cdot 10^7 = \frac{10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{[\text{Ag}^+]}$$

Odatle je koncentracija iona  $\text{Ag}^+$  u otopini amonijaka koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ :

$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{10^7} = 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

pa je u toj amonijačnoj otopini koncentracija iona  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] \cdot 10^7 = 3 \cdot 10^{-9} \cdot 10^7 \text{ mol dm}^{-3} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Kako je topljivost srebro-klorida identična s koncentracijom iona  $\text{Cl}^-$  topljivost srebro-klorida u amonijačnoj otopini jednaka je:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} + 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dakle, topljivost srebro-klorida u otopini amonijaka koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otprilike 3000 puta je veća od topljivosti u čistoj vodi.

## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

9.2.3.3. Utjecaj istovrsnog iona na topljivost soli. Koncentracija kationa ili aniona u zasićenoj otopini iznad neotopljene soli određena je produktom topljivosti te soli, tj.:

$$\frac{[\text{B}^+]}{\text{mol dm}^{-3}} = \frac{K_s^\ominus}{y_{\text{B}^+} \cdot y_{\text{A}^-} ([\text{A}^-]/\text{mol dm}^{-3})} \quad (9-30)$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{\text{mol dm}^{-3}} = \frac{K_s^\ominus}{y_{\text{B}^+} \cdot y_{\text{A}^-} ([\text{B}^+]/\text{mol dm}^{-3})}$$

Ako je sol vrlo slabo topljiva i ako njezina zasićena otopina ne sadrži drugi elektrolit u većoj koncentraciji od  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , možemo uzeti da su koeficijenti aktiviteta iona približno jedan, te je:

$$[\text{B}^+] = \frac{K_s^\ominus}{[\text{A}^-]} \quad \text{i} \quad [\text{A}^-] = \frac{K_s^\ominus}{[\text{B}^+]} \quad (9-31)$$

Dodamo li sada zasićenoj otopini soli neki elektrolit, koji ima s njome istovrstan anion ili kation, poraste time koncentracija aniona ili kationa u zasićenoj otopini. Iz navedenih odnosa izlazi da se u tom slučaju mora smanjiti koncentracija kationa, odnosno aniona u zasićenoj otopini soli, tj. topljivost soli opada. Dakle, dodamo li zasićenoj otopini soli neki elektrolit s istovrsnim ionom, smanji se topljivost soli.

Međutim, dodatkom tog stranog elektrolita povećava se ionska jakost, a osim toga može doći i do stvaranja slabije disociiranih kompleksa (to je vrlo često). Drugim riječima, kod dodatka stranog elektrolita s istovrsnim ionom istodobno nastupaju dva suprotna utjecaja: smanjenje i povećanje topljivosti soli. No, nalazimo li se u području vrlo malih koncentracija soli i dodanog stranog elektrolita, utjecaj je istodobnog povećanja topljivosti obično mnogo manji od utjecaja smanjenja topljivosti. Međutim, kod jače topljivih soli i kod većeg dodatka stranog elektrolita s istovrsnim ionom utjecaj povećanja topljivosti može biti čak veći od utjecaja smanjenja topljivosti, tj. dodatkom istovrsnog iona postizemo suprotan efekt. Na tome se temelji poznato pravilo kod kvantitativnog taloženja teško topljivih taloga u analitičkoj kemiji: taložni reagens mora se dodati u malom suvišku.

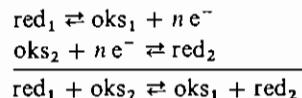
Prema tome, izračunavanja koliko se smanjuje topljivost neke teško topljive soli utjecajem istovrsnog iona nisu tako jednostavna kako se obično uzima. Istodobni utjecaj povećanja topljivosti možemo zanemariti samo kod vrlo slabo topljivih soli i kod koncentracija dodanog elektrolita s istovrsnim ionom manjim od  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Što je veća konstanta nastajanja kompleksa, za dotican slučaj, to će rezultat biti manje točan.

Izračunajmo smanjenje topljivosti srebro-klorida ako zasićenoj vodenoj otopini iznad taloga  $\text{AgCl}$  dodamo  $10^{-3} \text{ mol}$   $\text{NaCl}$  na  $1 \text{ dm}^3$ . Zanemarimo li istodobni utjecaj povećanja topljivosti zbog kompleksnog vezanja (vrijednost od  $\beta_2$  za kompleksni ion  $\text{AgCl}_2^-$  je  $10^6$ ), dobijemo iz produkta topljivosti srebro-klorida:

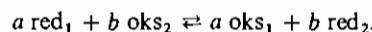
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dakle, dodatkom  $10^{-3}$  mola NaCl na  $1 \text{ dm}^3$  zasićene otopine iznad neotopljenog AgCl smanji se njegova topljivost od  $1,3 \cdot 10^{-5}$  na  $1,6 \cdot 10^{-7}$  mola na  $\text{dm}^3$ , tj. otprilike 100 puta.

**9.2.4. Redoks-ravnoteže.** Vidjeli smo da se svaka redoks-reakcija sastoji od reakcije oksidacije i reakcije redukcije, tj. iz dva redoks-sistema:



ili, reagira li  $a$  molekula  $\text{red}_1$  s  $b$  molekula  $\text{oks}_2$ :



Dakle, i kod svake redoks-reakcije uspostavlja se ravnoteža i standardna konstanta redoks-ravnoteže dana je odnosom:

$$\frac{a(\text{oks}_1)^a \cdot a(\text{red}_2)^b}{a(\text{red}_1)^a \cdot a(\text{oks}_2)^b} = K_{\text{R/O}}^\ominus \quad (9-32)$$

gdje  $a$  označuje aktivitet. Brojčana vrijednost konstante redoks-ravnoteže  $K_{\text{R/O}}^\ominus$  pokazuje nam položaj dotične redoks-ravnoteže. Što je konstanta redoks-ravnoteže veća, to je redoks-ravnoteža više pomaknuta na stranu produkata redoks-reakcije.

Analogno ima i svaki redoks-sistem svoju konstantu ravnoteže, koju ćemo (prema L. PAULINGU) nazvati *konstantom ravnoteže redoks-sistema*. Zgodno je tu konstantu definirati s obzirom na jedan jedini elektron, tj.:

$$\text{red} \rightleftharpoons \text{oks} + \text{e}^- \quad K_{\text{R/O}}^\ominus = \frac{a(\text{oks}) \cdot a(\text{e}^-)}{a(\text{red})} \quad (9-33)$$

ili

$$\text{oks} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{red} \quad K_{\text{O/R}}^\ominus = \frac{a(\text{red})}{a(\text{oks}) \cdot a(\text{e}^-)},$$

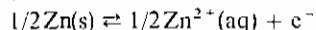
tj.:

$$K_{\text{O/R}}^\ominus = 1/K_{\text{R/O}}^\ominus,$$

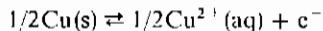
gdje je  $K_{\text{R/O}}^\ominus$  ili  $K_{\text{O/R}}^\ominus$  (standardna) konstanta ravnoteže redoks-sistema s obzirom na jedan elektron. To ima prednost zbog toga što su ovako definirani redoks-sistemi međusobno ekvivalentni (v. str. 447). Na primjer (v. tablicu 9-III):



$$K_{\text{R/O}}^\ominus = a(\text{Na}^+) \cdot a(\text{e}^-) = 6,8 \cdot 10^{15}.$$

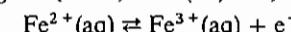


$$K_{\text{R/O}}^\ominus = a(\text{Zn}^{2+})^{1/2} \cdot a(\text{e}^-) = 7,6 \cdot 10^{12}.$$

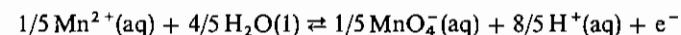


## 9.2. Ravnoteža u otopinama elektrolita

$$K_{\text{R/O}}^\ominus = a(\text{Cu}^{2+})^{1/2} \cdot a(\text{e}^-) = 1,5 \cdot 10^{-6}.$$

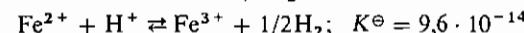
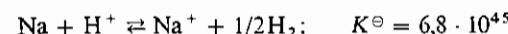


$$K_{\text{R/O}}^\ominus = \frac{a(\text{Fe}^{3+}) \cdot a(\text{e}^-)}{a(\text{Fe}^{2+})} = 9,6 \cdot 10^{-14}.$$



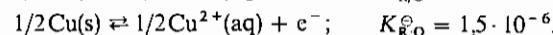
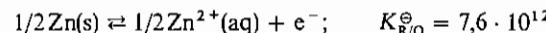
$$K_{\text{R/O}}^\ominus = \frac{a(\text{MnO}_4^-)^{1/5} \cdot a(\text{H}^+)^{8/5} \cdot a(\text{e}^-)}{a(\text{Mn}^{2+})^{1/5}} = 2,1 \cdot 10^{-26}.$$

Kao što ćemo kasnije vidjeti (v. str. 514), ove se standardne konstante ravnoteže ( $K_{\text{R/O}}^\ominus$ ) odnose na reakcije oksidacije solvatiziranim protonom ( $\text{H}^+$ ), na primjer:

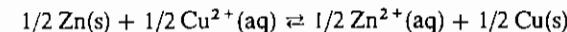


Dakle, što je veća konstanta redoks-sistema  $K_{\text{R/O}}^\ominus$  (ili što je manja  $K_{\text{O/R}}^\ominus$ ), to reducirani oblik redoks-sistema ima veći »aktivitet elektrona«, i lakše daje elektrone, tj. jače je reduksijsko sredstvo. Obratno, što je manja konstanta redoks-sistema  $K_{\text{R/O}}^\ominus$  (ili što je veća  $K_{\text{O/R}}^\ominus$ ), to oksidirani oblik redoks-sistema lakše prima elektrone, tj. jače je oksidijsko sredstvo. Drugim riječima, brojčana vrijednost konstante redoks-sistema mjerilo je za jakost reduksijskog, odnosno oksidijskog djelovanja reduciranog, odnosno oksidiranog oblika redoks-sistema.

Uzmimo redoks-sisteme:



Vidimo da je Zn snažan elektron-donor, dok je  $\text{Cu}^{2+}$  dosta jak elektron-akceptor. Znači, dode li u dodir metalni cink s ionima bakra, zbiva se ova redoks-reakcija:



tj. iz otopine se izlučuje metalni bakar, a cink se otapa. Konstanta te redoks-ravnoteže dana je ovim odnosom:

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Zn}^{2+})^{1/2}}{a(\text{Cu}^{2+})^{1/2}}$$

a taj je upravo jednak odnosu konstanta redoks-sistema  $K_{\text{R/O}}^\ominus$  ove redoks-reakcije, tj.:

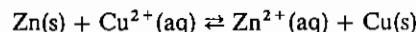
$$K^\ominus = \frac{a(\text{Zn}^{2+})^{1/2} a(\text{e}^-)}{a(\text{Cu}^{2+})^{1/2} a(\text{e}^-)} = \frac{7,6 \cdot 10^{12}}{1,5 \cdot 10^{-6}} = 5,1 \cdot 10^{18}.$$

Prema tomu, konstanta redoks-ravnoteže jednaka je odnosu konstanta njezinih redoks-sistema. No, tako dobivena konstanta redoks-ravnoteže odnosi se na izmjenu jednog jedinog elektrona. Da dobijemo kon-

stantu redoks-ravnoteže prema redoks-jednadžbi, moramo vrijednost konstante za jedan elektron dignuti na potenciju broja izmjenjenih elektrona ( $z$ ):

$$K_{\text{r.o.}}^{\ominus} = \left[ \frac{K_{\text{R/O}}^{\ominus}}{K_{\text{O/O}}^{\ominus}} \right]^z \quad (9-34)$$

Dakle za redoks-ravnotežu:

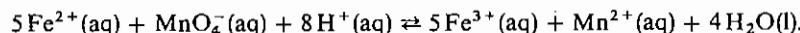


konstanta je ravnoteža

$$K_{\text{r.o.}}^{\ominus} = (5,1 \cdot 10^{18})^2 = 2,6 \cdot 10^{37},$$

tj. ravnoteža je pomaknuta sasvim prema desnoj strani jednadžbe, odnosno metalni cink kvantitativno izlučuje bakar iz otopine njegovih soli.

Izračunajmo dalje konstantu ravnoteže ove redoks-reakcije:



Iz navedenih konstanata redoks-sistema ove redoks-ravnoteže dobijemo za konstantu ravnoteže pri izmjeni jednog elektrona:

$$K^{\ominus} = \frac{9,6 \cdot 10^{-14}}{2,1 \cdot 10^{-26}} = 4,6 \cdot 10^{12}.$$

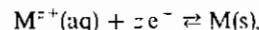
Kako se u navedenoj redoks-reakciji izmjenjuje 5 elektrona, njezina je konstanta ravnoteže:

$$K_{\text{r.o.}}^{\ominus} = \frac{a(\text{Fe}^{3+})^5 a(\text{Mn}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})^5 a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}^+)^8} = (4,6 \cdot 10^{12})^5 = 2,1 \cdot 10^{63}.$$

Dakle, navedena redoks-ravnoteža kvantitativno je pomaknuta nadesno. Znači, nakon završene reakcije aktiviteti reduksijskog sredstva (ion  $\text{Fe}^{2+}$ ) i oksidacijskog sredstva (ion  $\text{MnO}_4^-$ ) izvanredno su maleni.

Prema tome, iz poznatih konstanata redoks-sistema možemo izračunati konstante redoks-ravnoteže. Konstante redoks-sistema možemo izračunati iz standardnih redoks-potencijala, koje možemo odrediti eksperimentalno.

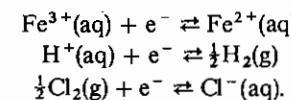
**9.2.4.1. Elektrodni ili redoks-potencijali.** Kazali smo (v. str. 277) da se kristalna rešetka metala sastoji od atoma (odnosno metalnih iona) obavijenih delokaliziranim („slobodnim“) elektronima. Stavimo li metal u otopinu njegovih iona, metalni ioni iz metala nastojat će prijeći u otopinu, a isto tako će i metalni ioni iz otopine nastojati da prijeđu u metalnu rešetku. Kako je aktivitet metalnih iona (atoma) u kristalnoj rešetki veći od aktiviteta metalnih iona u otopini, to je veća vjerojatnost prijelaza metalnih iona iz kristalne rešetke u otopinu nego obratno. Posljedica je da metal gubi više metalnih iona nego ih prima. Zbog toga preostanci u metalnoj rešetki više elektrona nego što odgovara ionima. Na taj način metal dobiva negativan, a otopina pozitivan naboj, tj. metal ima negativan električni potencijal s obzirom na otopinu. Međutim, nastali negativan naboj na metalu prijeći daljnji prijelaz pozitivno nabijenih metalnih iona u otopinu, a isto djelovanje ima i pozitivan naboj otopine. Drugim riječima, na površini metala uspostavlja se dinamička ravnoteža:



## 9.2. Ravnoteža u otopinama elektrolita

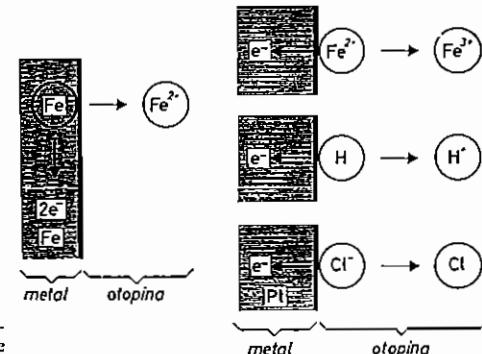
tj. metal uronjen u otopinu svojih iona čini jedan redoks-sistem. Položaj te ravnoteže određen je konstantom ravnoteže redoks-sistema. Što je ravnoteža više pomaknuta prema lijevoj strani, konstanta redoks-sistema  $K_{\text{O/O}}^{\ominus}$  je manja. Što metal lakše prelazi u ionsko stanje, tj. što je jači elektron-donor, to je konstanta redoks-sistema  $K_{\text{O/O}}^{\ominus}$  manja, a time i negativniji njegov električni potencijal s obzirom na otopinu. Drugim riječima, što je negativniji potencijal metala s obzirom na otopinu njegovih iona, to je metal jače reduksijsko sredstvo, a njegovi ioni slabije oksidacijsko sredstvo. Obratno, što je potencijal metala s obzirom na otopinu njegovih iona manje negativan, to je metal slabije reduksijsko sredstvo, a njegovi ioni jače oksidacijsko sredstvo. Dakle, potencijal metala s obzirom na otopinu njegovih iona daje nam mjeru njegove reduksijske moći, odnosno mjeru oksidacijske moći njegovih iona, tj. kvantitativno karakterizira dotični redoks-sistem.

Pitanje je sada kako se uspostavlja razlika potencijala kod redoks-sistema u kojima nije metal reducirani oblik, npr.:



Stavimo li u otopinu takvih redoks-sistema neki metal, koji inače kemijski ne reagira sa sistemom (ne šalje ione u otopinu), kao platinska žica, onda će na platinsku žicu prijeći to više elektrona što je manji afinitet za elektrone reduciranih oblika dotičnog redoks-sistema. Dakle, platinska žica uronjena u otopinu redoks-sistema ima određen potencijal s obzirom na otopinu. Ako se radi o plinu kao komponenti redoks-sistema, platinska se žica stavi u otopinu iona tog plina, a ispod žice se uvodi plin u otopinu (v. sl. 9.3).

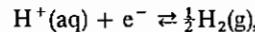
Na taj način i u ovom slučaju prima platinska žica elektrone redoks-sistema i uspostavlja se određeni potencijal. Na sl. 9.2. shematski je prikazano uspostavljanje razlike potencijala između metala i otopine. Metal koji prima elektrone redoks-sistema jest *elektroda* tog tzv. *polučlanaka*.



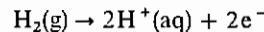
Sl. 9.2. Shematski prikaz uspostavljanja potencijalne razlike između metala i otopine

Razliku električnih potencijala između metala i otopine ne možemo mjeriti. No, možemo mjeriti razliku potencijala ( $\Delta V$ ) između dviju elektroda. Ona je jednaka *elektromotornoj sili* ili skraćeno pisano EMS (oznaka  $E_{\text{MF}}$  ili  $E$ ) tako nastalog *galvanskog članka* (sl. 9.3). Uzmetimo li, dakle, proizvoljno da je potencijal

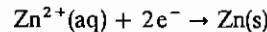
jednoga određenog redoks-sistema kao jedne elektrode jednak nula, onda je izmjerena razlika električnog potencijala između te standardne elektrode i ispitivanog redoks-sistema kao druge elektrode jednak relativnoj vrijednosti električnog potencijala ispitivanog redoks-sistema s obzirom na tu standardnu elektrodu. Dogovorno (Stockholm 1953) je uzet kao standardan redoks-sistem:



u kojem je vodik na platinjskoj elektrodi pod atmosferskim tlakom od 101 325 Pa, a aktivitet vodikovih iona otopine je jedan ( $c(\text{HCl}) = 1,35 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Naime, gornja ravnoteža, a odатle i odgovarajući potencijal, ovise o tlaku vodika i aktivitetu vodikovih iona. Ovo je standardna ili normalna vodikova elektroda (S.H.E. ili N.H.E.). Dakle, EMS članka koji se sastoji od te standardne vodikove elektrode (dogovorno prikazane uvijek lijevo), na kojoj se oksidira molekulski vodik u solvatizirani proton:

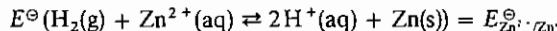


i elektrode ispitivanog redoks-sistema (prikazane uvijek desno), na kojoj se reducira njegov oksidirani oblik, npr.



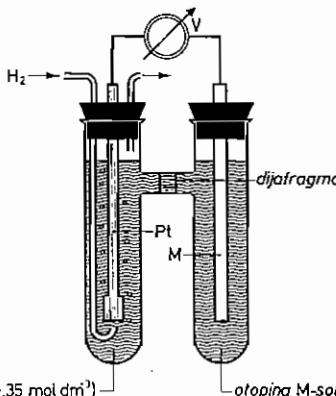
jest izravno njezin relativni elektrodni potencijal ( $E$ ) (v. sl. 9.3). Tako izmjerene elektrodne potencijale redoks-sistema uz standardne uvjete (aktivitet 1, tlak 101 325 Pa i 25 °C) nazivamo standardnim elektrodnim potencijalima ( $E^\ominus$ ). Njihove vrijednosti za neke važnije redoks-sisteme nalaze se u tablici 9-III.

Prema tome, standardni elektrodni potencijal neke elektrode ili standardni potencijal neke elektrodne reakcije je standardna EMS reakcija, u kojoj se molekulski vodik oksidira odgovarajućom molekulskom vrstom u solvatizirani proton, kao npr.



Standardna elektromotorna sila neke reakcije definirana je izrazom (9-36), odnosno (9-38).

Prema tomu, mjeranjem EMS ili električnog napona galvanskog članka, koji je sastavljen od dva polučlanka, tj. dva redoks-sistema, kako je prikazano na sl. 9.3, možemo odrediti standardni elektrodni potencijal jednog sistema ako je poznat standardni elektrodni potencijal drugog sistema. Na primjer, galvanski članak koji možemo shematski prikazati (standardnu vodikovu elektrodu uvijek lijevo):



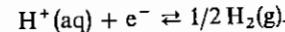
Sl. 9.3. Shematski prikaz određivanja standardnog redoks-potencijala

## 9.2. Ravnoteža u otopinama elektrolita

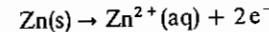
ima standardnu EMS redoks-reakciju  $\sim 0,763 \text{ V}$ . EMS mjerimo uredajem koji ne dopušta prolaz struje kroz vanjski krug (samo u tom slučaju je  $E_{\text{ME}} = \Delta V$ ) tzv. potenciometar. Znatno jednostavniji je rad s tzv. elektronskim voltmetrom, koji ima vrlo velik unutrašnji otpor. Zbog toga pri mjerenu prolazi izvanredno mala struja elektrona od polučlanka u kome se zbog redoks-reakeije oslobođaju elektroni — negativna elektroda ili anoda (grč. ánodos = uzlazak) — u polučlanak u kome se zbog redoks-reakcije troše elektroni — pozitivna elektroda ili katoda (grč. káthodos = silaženje). Voltmetar pokazuje da je Zn negativna elektroda od koje elektroni nastoje teći prema pozitivnoj elektrodi Pt, odnosno S.H.E. Znači Zn-elektroda ima  $0,763 \text{ V}$  negativniji električni potencijal od S.H.E. Kako je potencijal od S.H.E. dogovorno jednak nuli, to je potencijal Zn elektrode, odnosno standardni elektrodni potencijal cinka  $-0,763 \text{ V}$ . Drugim riječima, redoks-sistem



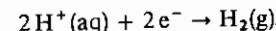
ima veću tendenciju stavljanja na raspolažanje elektrona nego redoks-sistem



Zbog toga, kada su ta dva redoks-sistema spojena vodičem elektrona (metalnom žicom), mora se spontano odvijati na anodi oslobođanje elektrona u reakciji oksidacije:



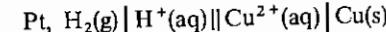
koji se vežu na katodi u spontanoj reakciji redukcije:



Prema tome, mjerila za tendenciju stavljanja na raspolažanje elektrona redoks-sistema  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  je njegov standardni elektrodni potencijal koji se označuje sa

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0,763 \text{ V}.$$

Uzmimo za slijedeći primjer galvanski članak:



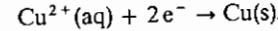
Njegova standardna EMS jest  $0,340 \text{ V}$ . U ovom članku je negativna elektroda (anoda) S.H.E. pa je očito Cu elektroda  $0,340 \text{ V}$  pozitivnija od S.H.E. Odатle je standardni elektrodni potencijal redoks-sisterna  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = -0,340 \text{ V}.$$

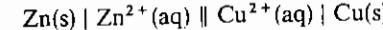
Znači da se u ovom članku, kada su elektrode spojene metalnom žicom, spontano zbiva na anodi reakcija oksidacije:



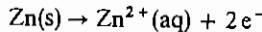
a na katodi reakcija redukcije:



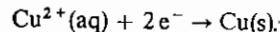
Načinimo li sada galvanski članak:



njegova je izmjerena standardna EMS  $1,103 \text{ V}$ , što prema jednadžbi (9-36) znači da se u ovako napisanom galvanskom članku spontano ( $\Delta G^\ominus < 0$ ) zbiva redoks-reakcija, jer je standardna EMS redoks-reakcije članka ( $E_{\text{MF}}^\ominus$ ) pozitivna u veličini. Negativna je elektroda Zn, dok je pozitivna elektroda Cu. Znači da je električni potencijal Zn-elektrode  $1,103 \text{ V}$  negativniji od potencijala Cu-elektrode. U članku se, dakle, spontano zbiva na anodi reakcija oksidacije:



a na katodi reakcija redukcije:



Odatle vidimo da je standardna EMS redoks-reakcije galvanskog članka algebarski jednaka razlici standardnih elektrodnih potencijala redoks-sistema koji prima elektrone (pozitivna elektroda) i redoks-sistema koji daje elektrone (negativna elektroda), tj.:

$$0,340 \text{ V} - (-0,763) \text{ V} = 1,103 \text{ V}.$$

Kako se, dakle, u kratko spojenom galvanskom članku spontano odvija redoks-reakcija (tj.  $\Delta G < 0$ , jednadžba (9-36)), to je *standardna elektromotorna sila redoks-reakcije galvanskog članka*  $E_{\text{MF}}^\ominus > 0$  i algebarski je jednaka razlici standardnih elektrodnih potencijala redoks-sistema koji djeluju kao katoda i anoda:

$$E_{\text{MF}}^\ominus = E_a^\ominus - E_d^\ominus, \quad (9-35)$$

gdje je  $E_d^\ominus$  standardni elektrodni potencijal redoks-sistema koji djeluje kao katoda, a  $E_a^\ominus$  je standardni elektrodni potencijal redoks-sistema koji djeluje kao anoda. Uvijek je  $E_d^\ominus$  pozitivniji, odnosno veći od  $E_a^\ominus$  ili  $E_a^\ominus$  je negativniji, odnosno manji od  $E_d^\ominus$ . Zato se galvanski članak dogovorno prikazuje (kako je i učinjeno) tako, da lijevi polučlanak predstavlja onaj u kojem se spontano odvija proces oksidacije, a u desnom se pak odvija proces redukcije, tj.:

$$E_{\text{MF}}^\ominus = E_d^\ominus - E_a^\ominus$$

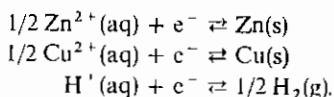
Znači, u navedenom primjeru galvanskog članka možemo napisati prema jednadžbi (9-35):

$$\begin{aligned} E_{\text{MF}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\ominus &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus \\ &= 0,340 \text{ V} - (-0,763) \text{ V} \\ &= 1,103 \text{ V} \end{aligned}$$

Treba ponovno naglasiti da je standardni elektrodni potencijal definiran (dogovorno) tako da se odnosi na redoks-sistem napisan u obliku:

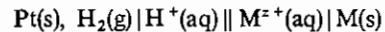
*oksidirani oblik / reducirani oblik.*

Dakle, npr.,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $\text{H}^+/1/2 \text{H}_2$  itd., odnosno:



## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

tj. standardni elektrodni potencijal jednak je EMS redoks-reakcije u članku prikazanom shematski ovako (kao i na sl. 9.3):



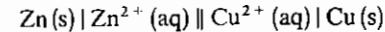
To znači da u ovom slučaju prikazujemo galvanski članak tako da je smjer toka elektrona u vanjskom vodiču (koji kratko spaja elektrode) od lijeva nadesno, odnosno u istom smjeru teče pozitivna struja u galvanskom članku. Prema tome, kada  $E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^\ominus$  ima pozitivnu vrijednost, onda se redoks-reakcija u prikazanom galvanskom članku odvija spontano ( $E_{\text{MF}}^\ominus > 0$  i  $\Delta G^\ominus < 0$ ). Obratno, kada  $E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^\ominus$  ima negativnu vrijednost ( $E_{\text{MF}}^\ominus < 0$ ), redoks-reakcija  $\text{M}^{2+} + \text{ze}^- \rightarrow \text{M}$  ne odvija se spontano ( $\Delta G^\ominus > 0$ ).

Možemo, nadalje, kazati da je standardni elektrodni potencijal mjeru za tendenciju oksidiranog oblika redoks-sistema, da primanjem elektrona snizi svoj oksidacijski stupanj. Što je viši standardni elektrodni potencijal, to je veća tendencija oksidiranog oblika redoks-sistema da snizi svoj oksidacijski stupanj.

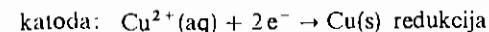
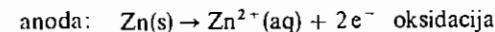
Prema tome, što je viši standardni elektrodni potencijal redoks-sistema (v. tablicu 9-III), to je njegov oksidirani oblik jači oksidans a reducirani oblik slabiji reducens. Obratno, što je niži standardni elektrodni potencijal redoks-sistema, to je njegov reducirani oblik jači reducens a oksidirani oblik slabiji oksidans. Stavimo li, dakle, u međusobni dodir dva redoks-sistema različitih standardnih elektrodnih potencijala provodit će se (spontano) redoks-reakcija u kojoj je reducens reducirani oblik onog redoks-sistema koji ima niži standardni elektrodni potencijal, dok je oksidans oksidirani oblik onog redoks-sistema koji ima viši standardni elektrodni potencijal.

Reakcija se zbiva spontano (v. str. 562) kada se Gibbsova energija sistema smanjuje, tj. Gibbsova energija produkata reakcije manja je od Gibbsove energije reaktanata. Znači da je promjena Gibbsove energije kod spontanog toka reakcije negativna. Dinamička ravnoteža se uspostavlja kada su brzine reakcija u oba (suprotna) smjera iste. U tom slučaju nema više promjene Gibbsove energije sistema, tj. u dinamičkoj ravnoteži je  $\Delta_r G = 0$ . Ako  $\Delta_r G$  nije jednaka nuli, reakcija teće u onom smjeru u kojem opada  $\Delta_r G$ , i to tako dugo dok ne postane  $\Delta_r G = 0$ , a to znači dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža.

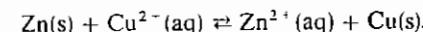
Promotrimo sada redoks-reakciju koja se spontano zbiva u galvanskom članku, kada su elektrode spojene metalnom žicom koja omogućuje tok elektrona s negativne elektrode – anode na pozitivnu elektrođu – katodu. Uzmimo i opet kao primjer galvanski članak:



i to uz standardne uvjete, pa je standardna EMS redoks-reakcije jednaka  $1,103 \text{ V}$ . Kako je  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0,763 \text{ V}$  a  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = -0,340 \text{ V}$ , to elektroni teku od Zn-elektrode prema Cu-elektrodi (v. sl. 9.3) i na njima se dogadaju ove redoks-reakcije:



Ukupna reakcija koja se zbiva u galvanskom članku jest:



Kako se ova reakcija zbiva na elektrodama, nazivamo je *elektrokemijskom reakcijom*. Ista ta reakcija može se, međutim, zbirati i bez galvanskog članka ako jednostavno stavimo cink u otopinu iona  $\text{Cu}^{2+}$ . Na cinku se taloži bakar.

Navedena i svaka druga elektrokemijska reakcija u galvanskom članku zbiva se sama od sebe. Oslobođena Gibbsova energija,  $\Delta_r G < 0$ , u obliku *električne energije* jednaka je umnošku EMS redoks-reakcije članka i količine električnog naboja proteklog od anode prema katodi. Kako EMS izražavamo voltima, a količinu električnog naboja coulombima, to je

$$[\text{energija}] = \text{volt} \times \text{coulomb} = \text{joule}.$$

Jedan mol elektrona koji prode kroz metalni vodič od anode prema katodi nosi naboј od 96 485 C. Taj naboј po molu nazivamo *Faradayevom konstantom* (prema M. FARADAYU) i kratko označavamo  $F$ . Prema tome je:

$$\begin{aligned} F = L \cdot e &= 6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,602\,189\,2 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96\,484,56 \text{ C mol}^{-1} \\ &= 96\,484,56 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Ako se, dakle, prilikom elektrokemijske reakcije u galvanskom članku oslobođi na anodi i veže na katodi općenito  $z$  elektrona po jedinki, onda to odgovara *molarnom naboju*  $z \cdot F$  coulomba. Prema tome, ako je standardna EMS redoks-reakcije članka jednaka  $E_{\text{MF}}^\ominus$ , onda je promjena standardne Gibbsove energije (slobodne entalpije),  $\Delta_r G^\ominus$ , jednaka:

$$-\Delta_r G^\ominus = z \cdot F \cdot E_{\text{MF}}^\ominus \quad (9-36)$$

Tako je, na primjer,  $E_{\text{MF}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}; \text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\ominus = -1,103 \text{ V}$ , pa je oslobođena električna energija koja se može pretvoriti u rad jednaka:

$$-\Delta_r G^\ominus = 2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1,103 \text{ V} = 21\,284,6 \text{ J mol}^{-1}.$$

Vidimo, dakle, da je elektromotorna sila redoks-reakcije galvanskog članka određena promjenom Gibbsove energije.

Odos između promjene standardne Gibbsove energije i standardne konstante ravnoteže sistema dan je ovom jednadžbom (v. str. 566):

$$-\Delta_r G^\ominus = R T \ln K^\ominus \quad (9-37)$$

Odatle izlazi, s obzirom na jednadžbu (9-36), da je odnos između standardne EMS galvanskog članka i standardne konstante redoks-ravnoteže određen jednadžbom:

$$E_{\text{MF}}^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus \quad (9-38)$$

ili

$$E_{\text{MF}}^\ominus = \frac{2,30 RT}{zF} \log K^\ominus \quad (9-39)$$

Kod 298 K ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) imamo:

$$\frac{2,30 RT}{F} = \frac{2,30 \cdot 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96\,485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 0,059 \text{ V}$$

## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

te je:

$$E_{\text{MF}}^\ominus = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log K^\ominus. \quad (9-40)$$

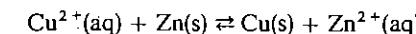
Odatle je:

$$K^\ominus = \text{antilog} \left( \frac{z \cdot E_{\text{MF}}^\ominus}{0,059 \text{ V}} \right)$$

ili

$$K^\ominus = \text{antilog} (16,9 \text{ V}^{-1} \cdot z \cdot E_{\text{MF}}^\ominus). \quad (9-41)$$

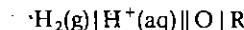
Pomoću jednadžbe (9-41) možemo izračunati standardnu konstantu redoks-ravnoteže  $K^\ominus$  iz izmjerene standardne EMS redoks-reakcije članka. Na primjer, standardna EMS redoks-reakcije



je  $E_{\text{MF}}^\ominus = 1,103 \text{ V}$ , pa je standardna konstanta te ravnoteže:

$$K^\ominus = \text{antilog} (16,9 \text{ V}^{-1} \cdot 1,103 \text{ V}) = 1,3 \cdot 10^{37}.$$

Imamo li općenito galvanski članak



gdje O označuje oksidirani oblik a R reducirani oblik redoks-sistema O/R, onda je prema dogovoru (v. str. 514) njegova standardna EMS redoks-reakcije za izmjenu 1 elektrona:

$$E_{\text{MF}}^\ominus (1/2 \text{ H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{R}) = E_{\text{O/R}}^\ominus$$

pa s obzirom na jednadžbu (9-38) imamo:

$$E_{\text{O/R}}^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_{\text{O/R}}^\ominus. \quad (9-42)$$

Jednadžba (9-42) daje nam odnos između standardnog elektrodnog potencijala  $E_{\text{O/R}}^\ominus$  i standardne konstante ravnoteže redoks-sistema  $K_{\text{O/R}}^\ominus$ . Analognim izvodom kao prije dobijemo (za  $T = 298 \text{ K}$ ):

$$K_{\text{O/R}}^\ominus = \text{antilog} (16,9 \text{ V}^{-1} \cdot E_{\text{O/R}}^\ominus) \quad (9-43)$$

Prema tome, pomoću jednadžbe (9-43) možemo izračunati standardnu konstantu ravnoteže redoks-sistema  $K_{\text{O/R}}^\ominus$  (za  $T = 298 \text{ K}$ ) iz izmjereno standardnog elektrodnog potencijala  $E_{\text{O/R}}^\ominus$  (v. tablicu 9-III). Na primjer,  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0,763 \text{ V}$ , pa je:

$$K_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = \text{antilog} [16,9 \text{ V}^{-1} \cdot (-0,763 \text{ V})] = 1,3 \cdot 10^{-13}.$$

Ako nemamo redoks-sisteme u galvanskom članku u standardnim uvjetima, onda je promjena Gibbsove energije redoks-reakcije (v. str. 565) s obzirom na jednadžbu (9-32) i (10-22):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{red}_1}^{\text{o}} \cdot a_{\text{oksi}_2}^{\text{o}}}{a_{\text{oksi}_1}^{\text{o}} \cdot a_{\text{red}_2}^{\text{o}}}, \quad (9-44)$$

odnosno:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \Pi a_i^{v_i},$$

gdje  $\Pi a_i^{v_i}$  predstavlja umnožak aktiviteta komponenata ( $a_i$ ) redoks-reakcije dignutih na potencije odgovarajućih stehiometrijskih koeficijenata (za proekte je  $v_i > 0$  a za reaktante je  $v_i < 0$ ). Ako je uz takve uvjete EMS redoks-reakcije članka jednaka  $E_{MF}$ , onda je s obzirom na jednadžbu (9-36):

$$-zFE_{MF} = -zFE_{MF}^\ominus + RT \ln \Pi a_i^{v_i}.$$

Odatle slijedi da je EMS redoks-reakcije u galvanskom članku jednaka:

$$E_{MF} = E_{MF}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \Pi a_i^{v_i} \quad (9-45)$$

odnosno kod 298 K ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ):

$$E_{MF} = E_{MF}^\ominus - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \Pi a_i^{v_i}. \quad (9-46)$$

Jednadžba (9-45) odnosno (9-46) je *Nernstova jednadžba za elektromotornu silu redoks-reakcije u galvanskom članku* (W. NERNST, njemački fizikalni kemičar).

Ako je sada u prikazu galvanskog članka standardna vodikova elektroda ( $1/2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ ) na lijevoj strani a druga elektroda ( $\text{O} + z\text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}$ ) na desnoj strani, onda je prema (9-35) EMS redoks-reakcije članka jednaka elektrodnom potencijalu elektrode prikazane na desnoj strani, jer je po definiciji  $E_{\text{SHE}}^\ominus = 0$ , tj.:

$$E_{MF} = E_d - E_l = E_{\text{O/R}} - E_{\text{SHE}}^\ominus = E_{\text{O/R}},$$

odnosno  $E_{MF}^\ominus = E_{\text{O/R}}^\ominus$ . Iz jednadžbe (9-45) onda slijedi

$$E_{\text{O/R}} = E_{\text{O/R}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \Pi a_i^{v_i}, \quad (9-47)$$

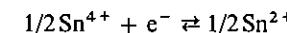
odnosno (pri 298 K):

$$E_{\text{O/R}} = E_{\text{O/R}}^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \Pi a_i^{-v_i},$$

gdje je  $a_i$  aktivitet oksidiranog odnosno reduciranih oblika redoks-sistema a  $v_i > 0$  za reducirani i  $v_i < 0$  za oksidirani oblik redoks-sistema. Jednadžba (9-47) je *Nernstova jednadžba za elektrodni potencijal*. Kada su aktiviteti zamjenjeni koncentracijama, jednadžba (9-47) definira tzv. *uvjetni ili formalni potencijal*.

Iz jednadžbe (9-47) izlazi da je elektrodni odnosno uvjetni potencijal, a odatle i EMS galvanskog članka, ovisi o odnosu aktiviteta odnosno koncentracija oksidiranog i reduciranih oblika redoks-sistema, na koji se odnosi. Što je veći aktivitet odnosno koncentracija oksidiranog oblika u odnosu prema reduciranim oblicima, to je više pozitivan, odnosno manje negativan elektrodni potencijal redoks-sistema. Obratno, što je veći aktivitet odnosno koncentracija reduciranih oblika u odnosu na oksidirani oblik, to je više negativan, odnosno manje pozitivan elektrodni potencijal redoks-sistema. Naravno da su u jednadžbi (9-47) koncentra-

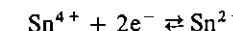
cije, odnosno aktiviteti, dignuti na odgovarajuću potenciju prema redoks-ravnoteži (v. tablicu 9-III). Na primjer, elektrodni potencijal redoks-sistema



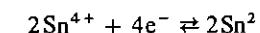
dan je Nernstovom jednadžbom (pri  $T = 298 \text{ K}$ ):

$$\begin{aligned} E &= 0,15 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \log a(\text{Sn}^{4+})^{1/2}/a(\text{Sn}^{2+})^{1/2} = \\ &= 0,15 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log a(\text{Sn}^{4+})/a(\text{Sn}^{2+}). \end{aligned}$$

Prema tome, elektrodni (a i uvjetni) potencijal ne mijenja se ako redoks-sistem napišemo i ovako:



ili ovako:

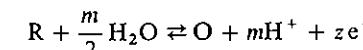


jer je i opet:

$$\begin{aligned} E &= 0,15 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log a(\text{Sn}^{4+})^2/a(\text{Sn}^{2+})^2 = \\ &= 0,15 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V} \cdot 2}{4} \log a(\text{Sn}^{4+})/a(\text{Sn}^{2+}) = \\ &= 0,15 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log a(\text{Sn}^{4+})/a(\text{Sn}^{2+}). \end{aligned}$$

Iz jednadžbe (9-47) izlazi da je standardni elektrodni potencijal,  $E^\ominus$ , elektrodni potencijal kada su aktiviteti oksidiranog i reduciranih oblika jednaki 1, jer je u tom slučaju  $\log \Pi a_i^{v_i} = 0$ . Upravo tako smo i definirali standardni elektrodni potencijal.

Kod mnogih redoks-reakcija sudjeluju i vodikovi ioni (u kiselim otopinama), odnosno hidroksid-ioni (u bušnim otopinama). U tim slučajevima ovisi elektrodni odnosno uvjetni potencijal, odnosno oksidacijska i reducijska moć redoks-sistema o pH otopine. Naime, imamo li redoks-sistem:



njegov je elektrodni potencijal određen odnosom:

$$E = E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{a(\text{O})a(\text{H}^+)^m}{a(\text{R})}$$

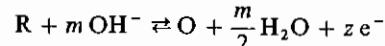
ili:

$$E = E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{a(\text{O})}{a(\text{R})} + \frac{0,059 \text{ V} m}{z} \log a(\text{H}^+)$$

to jest:

$$E = E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{a(\text{O})}{a(\text{R})} - \frac{0,059 \text{ V} m}{z} \text{ pH}. \quad (9-48)$$

Analogno za redoks-sistem:

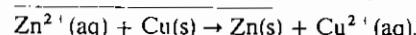
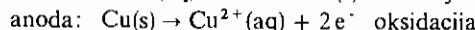
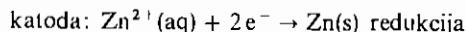


dobijemo:

$$E = E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{a(\text{O})}{a(\text{R})} + \frac{0,059 \text{ V} m}{z} (14 - \text{pH}). \quad (9-49)$$

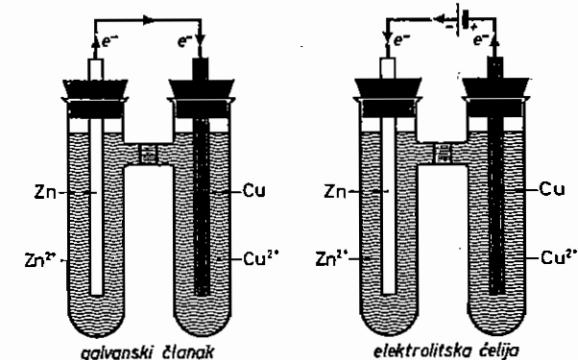
Dakle, elektrodni ili redoks-potencijal to je pozitivniji, što je pH otopine niži. Drugim riječima, oksidacijska moć redoks-sistema to je veća, što je pH otopine niži, dok je reduksijska moć to veća, što je pH otopine viši. Tako je standardni elektrodni potencijal sistema  $\text{O(II)} - \text{O(I)}$  u kiseloj otopini 1,76 a u lužnatoj otopini samo 0,87 V. Dakle, mogli bismo zaključiti da je  $\text{H}_2\text{O}_2$  jače oksidacijsko sredstvo u kiselim nego u lužnatim otopinama. Standardni elektrodni potencijal sistema  $\text{Zn(0)} - \text{Zn(II)}$  je u kiseloj otopini  $\sim 0,763$  V, a u lužnatoj otopini je čak  $\sim 1,285$  V. Izlazi da je cink jače reduksijsko sredstvo u lužnatoj nego u kiseloj otopini. Međutim, to je sve relativno, jer oksidacijska i reduksijska moć nekog redoks-sistema ovisi o reduksijskoj i oksidacijskoj moći onog drugog redoks-sistema s kojim se izmjenjuju elektroni. Drugim riječima, oksidacijska, odnosno reduksijska moć nekog redoks-sistema s obzirom na redoks-sistem s kojim reagira kvantitativno je određena razlikom njihovih elektrodnih potencijala. Što je razlika elektrodnih potencijala veća, to je veća oksidacijska, odnosno reduksijska moć redoks-sistema. Tako je elektrodni potencijal broma u kiseloj otopini (redoks-sistem  $1/2 \text{Br}_2/\text{Br}^-$ ) 1,087 V, a u lužnatoj otopini (redoks-sistem  $\text{BrO}^-/\text{Br}^-$ ) 0,76 V. No, usprkos tome što je elektrodni potencijal broma u lužnatim otopinama niži, brom, npr., vrlo lako oksidira  $\text{Cr(III)}$  u  $\text{Cr(VI)}$  u lužnatim otopinama, dok je oksidacija u kiselim otopinama nemoguća. Razlog je taj što je elektrodni potencijal sistema  $\text{Cr(III)} - \text{Cr(VI)}$  u kiselim otopinama 1,38 V, a u lužnatim otopinama svega  $\sim 0,11$  V. Dakle, u kiselim otopinama ne može  $\text{Br}_2$  oksidirati  $\text{Cr}^{3+}$ , već, obratno,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  može oksidirati  $\text{Br}^-$ . U lužnatim otopinama  $\text{BrO}^-$  zbog mnogo pozitivnijega elektrodnog potencijala lako oksidira  $\text{Cr(III)}$ .

**9.2.4.2. Elektroliza.** Hoćemo li da se u galvanskom članku zbiva obrnuti proces, tj. na jednoj elektrodi izlučivanje, npr. cinka, a na drugoj otapanje bakra, moramo izvana dovesti sistemu energije (utrošiti rad, tj.  $\Delta G > 0$ ) u obliku električne energije. To znači da moramo narinuti izvana veći i suprotan napon ( $E < 0$ , v. jcdn. (9-36)) nego što je napon samog članka (v. sl. 9.4). Na taj će način cinkova elektroda primati elektrone iz izvora električne energije, a bakrena elektroda davaće elektrone. Drugim riječima tim izvana narinutim suprotnim naponom cinkova će elektroda postati katoda, a bakrena elektroda anoda. Elektrokemijski proces možemo u tom slučaju prikazati ovako:

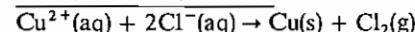
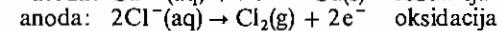
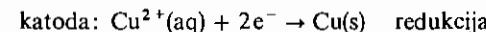


## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

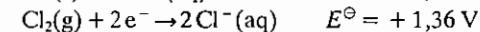
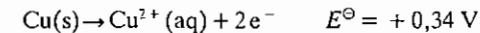
Sl. 9.4. Tok elektrona u galvanskem članku i elektrolitskoj ćeliji



Takov (obrnuti) elektrokemijski proces koji se ne zbiva spontano, već dovođenjem električne energije nekom sistemu pomoću elektroda nazivamo **elektrolizom**, jer se prilikom tog procesa rastvara elektrolit pomoću električne struje. Stavimo, na primjer, u otopinu bakar(II)-klorida,  $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , dvije platinske elektrode i spojimo ih s izvorom električne energije tako da možemo postupno povećavati električni napon na elektrodama i mjeriti električnu struju. Tako dugo neće kroz otopinu teći struja, tj. elektrolitsko rastvaranje  $\text{CuCl}_2$  neće se zbirati tako dugo dok napon na elektrodama ne dostigne određen minimalni napon. Taj narinuti napon na elektrodama ćelije za elektrolizu kod kojeg naglo poraste struja elektrolize nazivamo **napon razlaganja** (ili **rastvaranja**). Tada se na negativnoj elektrodi, katodi, izbijaju ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , a na pozitivnoj elektrodi, anodi, ioni  $\text{Cl}^-$ . Dakle, na katodi se izlučuje metalni bakar, a na anodi elementarni klor. Taj elektrokemijski proces možemo prikazati ovako:



Potreban napon razlaganja mora biti suprotan i viši od EMS članka, u kome se spontano (samo od sebe) zbirava upravo obrnuti proces, tj.:



Dakle, napon razlaganja za navedenu otopinu  $\text{CuCl}_2$  mora biti viši od:

$$-(1,36 - 0,34) \text{ V} = (0,34 - 1,36) \text{ V} = -1,02 \text{ V}.$$

Prema tome, možemo općenito kazati da je **napon razlaganja** ( $U_r$  ili  $E_{t>0}$ ) nekog elektrolita veći od razlike elektrodnih potencijala onih redoks-sistema koji nastaju u katodnoj i anodnoj reakciji tokom elektrolize, tj.:

$$|U_r| > |E_k| - |E_a| \quad (9-50)$$

gdje je  $U_r$  napon razlaganja,  $E_k$  je elektrodni potencijal sistema kod katodne a  $E_a$  kod anodne reakcije. Znači da napon razlaganja ovisi o prirodi elektrolita i njegovoj koncentraciji (aktivitetu). Kako, nadalje, elektrodni potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) »slobodnih« iona, a ovaj se smanjuje dodatkom stva-

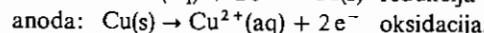
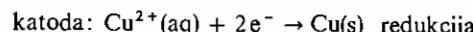
raoca kompleksa, to napon razlaganja ovisi o prirodi i koncentraciji stvaraoca kompleksa prisutnog u otopini.

Da bi se, dakle, na elektrodama odvijale određenom brzinom reakcije elektrolize, tj. da bi tekla kroz čeliju za elektrolizu struja odredene jakosti, potrebno je dovesti sistem energetiku aktiviranja (v. str. 450) u obliku električne energije. Drugim riječima, mora se narinuti višak napona koji nazivamo *aktivacijskim prenaponom* ( $\eta$ ). Vidimo da prenapon ovisi o jakosti struje i o prirodi i fizičkom stanju površine elektroda. On je malen pri izlučivanju metala, no prilično je velik pri izlučivanju plinova, osobito vodika i kisika. Osim toga, da bi se savladao električni otpor ( $R$ ) čelije za elektrolizu, mora se utrošiti daljnji rad, tj. narinuti daljni višak napona (zbog »pada napona«) za održavanje određene jakosti struje ( $I$ ). Taj je *višak napona* prema Ohmovu zakonu jednak:  $\Delta E = IR$ . Prema tome je *napon razlaganja* jednak:

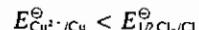
$$U_r = (E_k + \eta_k) - (E_a + \eta_a) - IR, \quad (9-51)$$

Gdje je  $\eta_k$  prenapon na katodi i  $\eta_a$  prenapon na anodi. Negativni predznak viška napona  $IR$  upućuje na nespontanost toka struje kroz čeliju za elektrolizu.

Upotrijebimo li umjesto platinskih bakrene elektrode kod elektrolize  $\text{CuCl}_2$ , neće se na anodi razvijati klor, već će se bakrena anoda otapati, tj. imamo ove elektrokemijske procese na katodi i anodi:

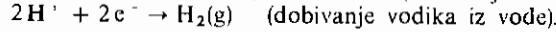
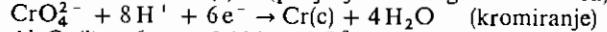
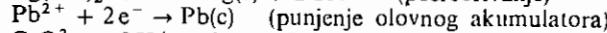
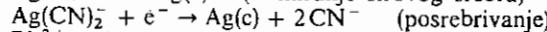
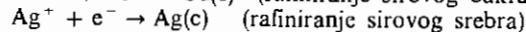
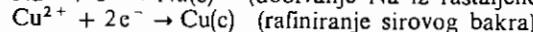


Naime, na elektrodama se uvijek zbiva onaj proces koji zahtijeva najmanju energiju, a to je u ovom slučaju svakako oksidacija  $\text{Cu}$  u  $\text{Cu}^{2+}$ , jer je:



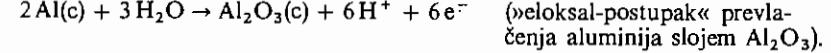
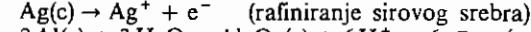
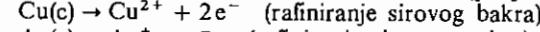
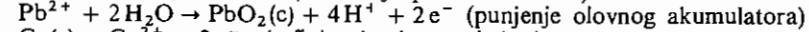
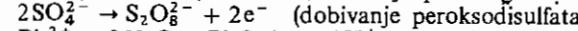
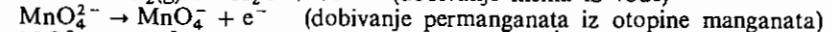
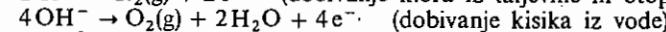
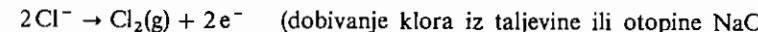
pa je i potrebna energija ( $= -zFE$ ) za odvijanje procesa  $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  manja nego procesa  $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ .

Prilikom elektrolize ne mora uvijek doći na elektrodama do izbijanja iona. No, sasvim općenito vrijedi da se na katodi zbiva proces redukcije (primanje elektrona), a na anodi proces oksidacije (gubljenje elektrona). Drugim riječima, katoda služi kao reducirajuća, a anoda kao oksidirajuća granica površina. Zbog toga se na katodi reduciraju sve molekulske vrste koje se mogu reducirati, bez obzira na vrstu naboja, tj. i neutralne molekule i kationi i anioni. Analogno na anodi oksidiraju sve molekulske vrste koje se mogu oksidirati. Redukcija, odnosno oksidacija ide do onog stupnja koji je energijski najpovoljniji. Tako se na katodi zbijaju ovi tehnički važni procesi redukcije:



## 9.2. Ravnoteža u otopinama elektrolita

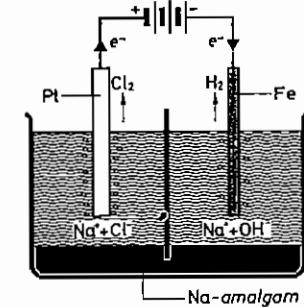
Analogno imamo, npr., ove procese oksidacije na anodi:



Napon razlaganja vode je  $-1,42$  volta (zbog prenapona kisika). Imamo li, dakle, vodenu otopinu neke soli, možemo elektrolizom izlučiti metal samo ako je napon razlaganja soli manji od  $-1,42$  volta. U protivnom se uz eventualnu elektrolizu soli rastvara i voda. Zbog toga je vrlo teško, a u nekim slučajevima i nemoguće, izlučiti iz vodenih otopina soli jako neplremenite metale. Zato alkalijске i zemnoalkalijске metale dobivamo elektrolizom bezvodnih taljevina soli (klorida i hidroksida).

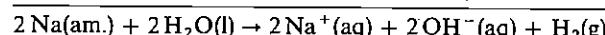
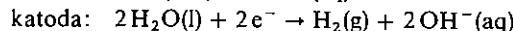
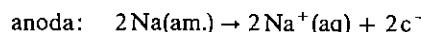
Elektrolizirajmo, npr., vodenu otopinu natrij-klorida koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  s platinskim elektrodama. U toj otopini nalaze se ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  u koncentracijama  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  i ioni  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  u koncentracijama  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ . Odgovarajući elektrodnji potencijali jesu:  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus = -2,7 \text{ V}$ ,  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = -0,4 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus = 1,4 \text{ V}$  i  $(E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} + \eta) > 1,4 \text{ V}$ . Dakle, elektroliza otopine počet će čim narinuti vanjski napon prijeđe vrijednost jednaku najmanjoj razlici potencijala prisutnih redoks-sistema, a ta je:  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus = (-0,4 - 1,4) \text{ V} = -1,8 \text{ V}$ . Drugim riječima, na katodi se razvija vodik, a na anodi klor, dok u otopini zaostanu ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{OH}^-$ , tj. elektrolizom vodenе otopine NaCl dobijemo vodik, klor i natrijevu lužinu. Da ne dode do reakcije klora s lužinom ( $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ), odijeljen je anodni prostor od katodnog dijafragmom.

Uzmemo li mjesto platinske živinu katodu, izlučuje se na katodi elementarni natrij, koji se odmah legira sa životom u natrijev amalgam. Naime, na živinoj elektrodi ima vodik visok prenapon od  $0,8$  volta, tako da je u ovom slučaju  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \eta = -1,2 \text{ V}$ . Zatim se stvaranjem natrijeva amalgama na katodi smanji koncentracija, odnosno aktivitet natrija, tj. reduciranih oblika redoks-sistema  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , da je  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus$  svega oko  $-1$  volt (što ovisi o udjelu natrija u amalgamu). Kako je, dakle, elektrodnji potencijal sistema  $\text{Na}^+/\text{Na}$  sada pozitivniji od potencijala sistema  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ , izlučuje se na katodi natrij, a ne



Sl. 9.5. Čelija za elektrolizu vodenе otopine NaCl pomoću živine elektrode

vodik. Iz natrijeva amalgama dobivamo natrijevu lužinu (tzv. postupak sa životom), ako amalgam u drugom dijelu čelije za elektrolizu spojimo kao anodu uz željeznu katodu (v. sl. 9.5). U tom slučaju događa se sama od sebe elektrohemiska reakcija:



tj. na željeznoj katodi razvija se vodik (redukcijom iona  $\text{H}^+$  (aq) iz  $\text{H}_2\text{O}$ ), a u otopini zaostane natrijeva lužina.

Količina naboja  $Q$  koja proteće prilikom elektrolize proporcionalna je nastaloj množini ekvivalentnih jedinki (v. str. 441) tvari B na elektrodama, tj.:

$$Q = F \cdot n \left( \frac{1}{z} B \right) \quad (9-52)$$

Konstanta proporcionalnosti  $F$  je Faradayeva konstanta,  $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1} = 96\,485 \text{ A s mol}^{-1}$ . Kako je prema jednadžbi (4-3):

$$n \left( \frac{1}{z} B \right) = \frac{m(B)}{M \left( \frac{1}{z} B \right)},$$

to je masa tvari B, koja nastaje elektrolizom na elektrodama jednaka:

$$m(B) = \frac{Q \cdot M \left( \frac{1}{z} B \right)}{F}. \quad (9-53)$$

Kako je nadalje  $M(B) = z \cdot M \left( \frac{1}{z} B \right)$ , to je:

$$m(B) = \frac{Q \cdot M(B)}{z \cdot F}. \quad (9-54)$$

Količina naboja koja proteće podijeljena vremenom jest jakost struje:  $I = Q/t$ . Uvrstimo li to u jednadžbu (9-54), imamo:

$$m(B) = \frac{I \cdot t \cdot M(B)}{z \cdot F}. \quad (9-55)$$

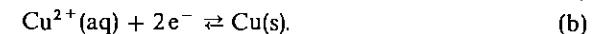
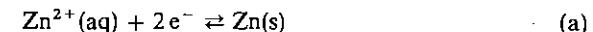
Jednadžbe (9-52) do (9-55) formuliraju Faradayev zakon elektrolize (M. FARADAY, 1832 i 1833), koji daje odnos između količine nastale tvari i protekli količine naboja, odnosno jakosti struje i vremena.

Na primjer, elektroliziramo li otopinu  $\text{CuSO}_4$  pomoću bakrenih elektroda (rasiniranje sirova bakra, v. str. 524) tako da otopinom teče stalna električna struja od 3 A u trajanju od 24 sata ( $24 \text{ h} = 24 \cdot 3600 \text{ s} = 86\,400 \text{ s}$ ), onda je masa bakra izlučenog na katodi (i otopljenog na anodi) jednaka:

$$m(\text{Cu}) = \frac{3 \text{ A} \cdot 86\,400 \text{ s} \cdot 63,55 \text{ g mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ A s mol}^{-1}} = 85,36 \text{ g.}$$

## 9.2. Ravnoteže u otopinama elektrolita

9.2.4.3. Faktori koji određuju elektrodne potencijale. Elektrodni potencijali navedeni u tablici 9-III odnose se na redoks-sisteme prisutne u vodenim otopinama. U takvim otopinama postoje hidratizirani ioni pa ravnoteže redoks-sistema, na primjer  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  i  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  možemo prikazati ovako:



Vidjeli smo da postoji odnos između promjene standardne slobodne entalpije ( $\Delta_f G^\ominus$ ) sistema i standardnoga elektrodnog potencijala koji je dan jednadžbom (9-36). S druge strane, promjena standardne slobodne entalpije sistema dana je odnosom (v. str. 559):

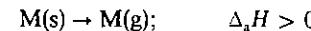
$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T \Delta_f S^\ominus, \quad (9-56)$$

gdje je  $\Delta_f H^\ominus$  standardni prirast ili promjena entalpije (sadržaja topline), a  $\Delta_f S^\ominus$  je standardni prirast ili promjena entropije (mjere nereda sistema). Odатle vidimo da elektrodni potencijali navedenih redoks-sistema bezuvjetno ovise o promjeni entalpije i promjeni entropije redoks-procesa koji možemo za oba redoks-sistema općenito prikazati ovako:



Promjena nereda sistema, odnosno  $\Delta_f S^\ominus$ , u oba promatrana slučaja približno je ista, pa možemo kazati da standardni elektrodni potencijali ovise uglavnom o promjeni  $\Delta_f H^\ominus$ . To, naravno, ne mora biti slučaj kod drugih redoks-sistema. Promjenu sadržaja topline kod procesa (c) možemo rastaviti Born-Haberovim ciklusom (v. str. 192) na ove promjene energije:

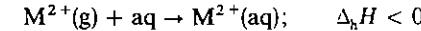
(1) pretvorba metala iz kristalne rešetke u plinovito atomsko stanje (razaranje kristalne rešetke), što zahtijeva utrošak energije atomiziranja,  $\Delta_a H > 0$ :



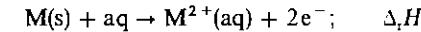
(2) pretvorba atoma plinskog stanja u ion plinskog stanja, što također zahtijeva utrošak energije ionizacije,  $\Delta_i H > 0$ :



(3) pretvorba iona plinskog stanja u hidratizirani ion u otopini, što dovodi do oslobadanja energije hidratizacije,  $\Delta_h H < 0$  (v. str. 392):



Kako se ukupna promjena entalpije,  $\Delta H$ , odnosi na proces:



to je očito da je:

$$\Delta_f H^\ominus = \Delta_a H^\ominus + \Delta_i H^\ominus + \Delta_h H^\ominus \quad (9-57)$$

U konkretnom slučaju je  $(\Delta_a H^\ominus)_{\text{Zn}} = 130 \text{ kJ/mol}$  a  $(\Delta_i H^\ominus)_{\text{Cu}} = 339 \text{ kJ/mol}$  (Cu ima znatno više vreljste nego Zn,  $2600^\circ\text{C}$  prema  $906^\circ\text{C}$ ). Nadalje je  $(\Delta_h H^\ominus)_{\text{Zn}} = 2\,640 \text{ kJ/mol}$  i  $(\Delta_h H^\ominus)_{\text{Cu}} = 2\,703 \text{ kJ/mol}$ . Topline hidratacije su  $(\Delta_h H^\ominus)_{\text{Zn}^{2+}, \text{aq}} = -2\,105 \text{ kJ/mol}$  i  $(\Delta_h H^\ominus)_{\text{Cu}^{2+}, \text{aq}} = -2\,159 \text{ kJ/mol}$ .

TABLICA 9-III  
Standardni elektrodni potencijali i konstante redoks-sistema

Redoks-sistem	$E^\ominus$ volt	$K^\ominus$
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{c})$	-2,713	$1,4 \cdot 10^{-46}$
$1/2 \text{ZnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Zn}(\text{c}) + 2 \text{OH}^-$	-1,285	$1,9 \cdot 10^{-22}$
$1/2 \text{Sn(OH)}_6^{4-} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{HSnO}_4^- + 3/2 \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-0,93	$1,9 \cdot 10^{-16}$
$1/2 \text{Zn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Zn}(\text{c})$	-0,7626	$1,3 \cdot 10^{-13}$
$1/2 \text{Sn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Sn}(\text{c})$	-0,137	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$1/3 \text{CrO}_4^{2-} + 4/3 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/3 \text{Cr(OH)}_3(\text{c}) + 5/3 \text{OH}^-$	-0,11	$1,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2$	0,00000	1
$1/2 \text{Sn}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Sn}^{2+}$	0,15	$3,4 \cdot 10^2$
$1/2 \text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cu}(\text{e})$	0,340	$5,6 \cdot 10^5$
$1/2 \text{I}_2(\text{c}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^-$	0,535	$1,1 \cdot 10^9$
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,56	$2,9 \cdot 10^9$
$1/2 \text{BrO}_3^- + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Br}^- + \text{OH}^-$	0,766	$8,8 \cdot 10^{12}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771	$1,1 \cdot 10^{13}$
$1/2 \text{HO}_2^- + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons 3/2 \text{OH}^-$	0,867	$4,5 \cdot 10^{14}$
$1/3 \text{NO}_3^- + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/3 \text{NO}(\text{g}) + 2/3 \text{H}_2\text{O}$	0,96	$1,7 \cdot 10^{16}$
$1/6 \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/6 \text{I}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	1,085	$2,2 \cdot 10^{18}$
$1/2 \text{Br}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	1,0874	$2,4 \cdot 10^{18}$
$1/4 \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2\text{O}$	1,229	$5,9 \cdot 10^{20}$
$1/2 \text{MnO}_2(\text{c}) + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,23	$6,1 \cdot 10^{20}$
$1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1,35828	$9,0 \cdot 10^{22}$
$1/6 \text{CrO}_4^{2-} + 7/3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/3 \text{Cr}^{3+} + 7/6 \text{H}_2\text{O}$	1,38	$2,1 \cdot 10^{23}$
$1/6 \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/6 \text{Br}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	1,44	$2,2 \cdot 10^{24}$
$1/2 \text{PbO}_2(\text{c}) + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,69	$3,6 \cdot 10^{28}$
$1/5 \text{MnO}_4^- + 8/5 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/5 \text{Mn}^{2+} + 4/5 \text{H}_2\text{O}$	1,51	$3,3 \cdot 10^{25}$
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,72	$1,2 \cdot 10^{29}$
$1/2 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1,763	$6,2 \cdot 10^{29}$
$1/2 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$	2,01	$9,3 \cdot 10^{33}$

Uvrstimo li te vrijednosti u jednadžbu (9-57), dobijemo:

$$\Delta_r H_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\ominus = 339 \text{ kJ/mol} + 2703 \text{ kJ/mol} - 2159 \text{ kJ/mol} = 883 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\ominus = 130 \text{ kJ/mol} + 2640 \text{ kJ/mol} - 2105 \text{ kJ/mol} = 665 \text{ kJ/mol}$$

pa je:

$$\Delta_r H_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\ominus - \Delta_r H_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\ominus = 218 \text{ kJ/mol}.$$

Odatle je:

$$\Delta_r H_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = \Delta_r H_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \Delta_r H_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -218 \text{ kJ/mol}.$$

Prema tome je standardna EMS članka približno (jer nije uzet u obzir doprinos  $T\Delta_r S^\ominus$ ):

$$\begin{aligned} E_{\text{MF}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\ominus &\approx -\frac{\Delta_r H_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus}{zF} = \\ &= \frac{218 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 10^3 \text{ J kJ}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1,13 \text{ V.} \end{aligned}$$

### 9.3. Primjeri i zadaci

Ta izračunata vrijednost slaže se vrlo dobro s eksperimentalno nadenom vrijednosti od 1,10 V.

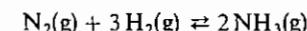
Analogne račune možemo provesti i kod drugih redoks-sistema. U navedenom primjeru vidimo da je energija atomiziranja,  $\Delta_a H^\ominus$ , glavni faktor koji određuje standardne elektrodne potencijale bakra i cinka. Ako su to redoks-sistemi u kojima sudjeluju metalni ioni različitog naboja i veličine, očito će imati odlučujuću važnost energija hidratizacije,  $\Delta_h H^\ominus$  jer ona ovisi o naboju i veličini iona (v. str. 406). Kod redoks-sistema, koji obuhvaćaju plinovite komponente vrlo je važna i toplina disocijacije molekule na atome,  $\Delta_d H^\ominus$ , kao i elektronski afinitet,  $\Delta_e H^\ominus$ , jer su posrijedi elementi nadesno u periodnom sustavu. Konačno, u nevodenim otopinama važan je faktor energija solvatacije,  $\Delta_s H^\ominus$ , pa se elektrodni potencijali u nevodenim otopinama razlikuju od onih u vodenim otopinama, a razlikuju se i međusobno u odnosu prema toj razlici u vodenim otopinama. Lako možemo zaključiti da kod redoks-sistema u taljevinama ne dolazi u obzir  $\Delta_h H^\ominus$ , ali da svakako igra ulogu i  $\Delta_s H^\ominus$ , jer član  $T\Delta_r S^\ominus$  u jednadžbi (9-56) sve više utječe s porastom temperature.

### 9.3. PRIMJERI I ZADACI

#### Ravnoteže u homogenim sistemima

##### Primjer 1.

U uzorku plinske smjese uzete iz zatvorene posude pri  $727^\circ\text{C}$  ravnotežne koncentracije su bile: za amonijak  $0,102 \text{ mol dm}^{-3}$ , za dušik  $1,03 \text{ mol dm}^{-3}$  i za vodik  $1,62 \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajte konstantu ravnoteže  $K_c$  za reakciju:



Rješenje:

Za tu reakciju možemo napisati izraz za ZDM:

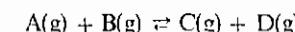
$$\frac{(c(\text{NH}_3))^2}{c(\text{N}_2) \cdot (c(\text{H}_2))^3} = K_c$$

Zatim treba uvrstiti ravnotežne koncentracije u izraz za ZDM te izračunati konstantu ravnoteže:

$$K_c = \frac{(0,102 \text{ mol dm}^{-3})^2}{1,03 \text{ mol dm}^{-3} (1,62 \text{ mol dm}^{-3})^3} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6.$$

##### Primjer 2.

Množina od 2 mola tvari A i množina od 2 mola tvari B stave se u zatvorenu posudu volumena  $2 \text{ dm}^3$ . Kolike će biti ravnotežne koncentracije svih sudionika u reakciji:



čija koncentracijska konstanta ravnoteže na  $185^\circ\text{C}$  iznosi 16?

**Rješenje:**

U početku nema u zatvorenoj posudi nikakvih molekula tvari C i D. Prema tome sustav nije u ravnoteži, jer je umnožak koncentracija produkata jednak nuli, pa je i cijeli izraz za ZDM jednak nuli umjesto 16. Jasno je da reakcijom A i B nastaju produkti C i D sve dok odnos njihovih koncentracija ne zadovolji uvjete ravnoteže.

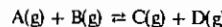
Prema tome, ako u volumenu od  $2 \text{ dm}^3$  imamo množinu od 2 mola tvari A i množinu od 2 mola tvari B, njihove će početne koncentracije biti  $c = n/V$ , odnosno

$$c_0(A) = c_0(B) = 2 \text{ mol}/2 \text{ dm}^3 = 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$$

Zadatak možemo rješiti pomoću dosega reakcije ( $\xi$ ) definiranog jednadžbom (8-12):

$$n = n_0 + v\xi,$$

gdje je  $n_0$  početna množina tvari,  $n$  je množina tvari u ravnoteži i  $v$  je stehiometrijski koeficijent tvari. Kako su reaktanti tvari čiji se broj molekula smanjuje u reakciji, to su stehiometrijski koeficijenti reaktanata negativni, dok su od produkata pozitivni jer se broj molekula produkata povećava napredovanjem reakcije. U zadanom primjeru za reakciju:



je:  $v(A) = v(B) = -1$ ,  $v(C) = v(D) = 1$ . Pošto je  $c = n/V$  to je:

$$c(A) = c_0(A) - \frac{\xi}{V}$$

$$c(B) = c_0(B) - \frac{\xi}{V}$$

$$c(C) = c_0(C) + \frac{\xi}{V}$$

$$c(D) = c_0(D) + \frac{\xi}{V}.$$

Kako je

$$c_0(A) = c_0(B) = 1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}$$

$$c_0(C) = c_0(D) = 0,$$

to je:

$$c(A) = c(B) = 1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \frac{\xi}{V}$$

$$c(C) = c(D) = \frac{\xi}{V}.$$

Uvrstimo li to u izraz za ZDM, dobijemo:

$$K_c = 16 = \frac{(\xi/V)^2}{(1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \xi/V)^2},$$

odnosno:

$$\sqrt{16} = 4 = \frac{\xi/V}{1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \xi/V}$$

$$4 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - 4\xi/V = \xi/V$$

$$5\xi/V = 4 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}.$$

$$\xi/V = 0,8 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}.$$

Prema tome su ravnotežne koncentracije:

$$c(A) = c(B) = 1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - 0,8 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} = 0,2 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}$$

$$c(C) = c(D) = 0,8 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}.$$

**9.3. Primjeri i zadaci**

Možda je pri rješavanju sličnih zadataka, iz praktičnih razloga korisno obaviti supstituciju:

$$\frac{\xi}{V} = x$$

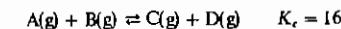
Takva bi supstitucija posebno pomogla kada je u zadatku potrebno rješavati kvadratnu jednadžbu.

**Primjer 3.**

U zatvorenu posudu volumena  $2 \text{ dm}^3$  stave se reaktanti C i D pri  $185^\circ\text{C}$ . Množina svake komponente je 2 mola. Kolike će biti koncentracije svih sudio-nika reakcije nakon uspostavljanja ravnoteže ako je  $K_c = 16$ ?

**Rješenje:**

U ravnoteži mora biti:



Prema uvjetima zadatka sustav nije u ravnoteži, jer u početku nema ni molekula tvari A ni molekula tvari B. Nazivni izraza za ZDM jest nula, pa je vrijednost konstante ravnoteže po volji veliki broj umjesto 16. Reakcija između tvari C i D odvija se tako dugo dok ne nastane dovoljno tvari A i B da se uspostavi ravnoteža.

Riješimo zadatak pomoću dosega reakcije (jedn. (8-12)) kao u primjeru 2. Kako su C i D reaktanti, to su stehiometrijski koeficijenti:  $v(C) = v(D) = -1$  i  $v(A) = v(B) = 1$ . Kako je prema jedn. (8-12):

$$n = n_0 + v\xi$$

a  $c = n/V$ , to je:

$$c = c_0 + v\xi/V,$$

odnosno u konkretnom slučaju je:

$$c(C) = c(D) = 1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \frac{\xi}{V}$$

$$c(A) = c(B) = \frac{\xi}{V}.$$

Uvrstimo li to u izraz ZDM:

$$\frac{c(A) \cdot c(B)}{c(C) \cdot c(D)} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{16},$$

dobijemo:

$$\frac{(\xi/V)^2}{(1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \xi/V)^2} = \frac{1}{16}$$

$$\frac{\xi/V}{1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \xi/V} = \frac{1}{4}$$

$$\xi/V = \frac{1}{4} \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \frac{1}{4}(\xi/V)$$

$$4(\xi/V) = 1 \text{ mol}/\text{dm}^{-3} - \xi/V$$

$$\xi/V = 0,2 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}.$$

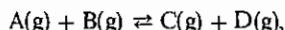
Odatle su ravnotežne koncentracije:

$$\begin{aligned}c(A) &= c(B) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \\c(C) &= c(D) = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Ovaj primjer potvrđuje poznatu činjenicu (v. str. 484) da su ravnotežne koncentracije pojedinih sudionika ravnoteže jednake bez obzira na to da li su u početku prisutni samo reaktanti ili samo produkti, ili, ravnoteža je uspostavljena ako se do nje može doći polazeći od reaktanata ili od produkata.

#### Primjer 4.

U posudu volumena  $1 \text{ dm}^3$  stave se istodobno komponente A, B, C i D pri temperaturi  $185^\circ\text{C}$ . Množina komponente A je 1 mol, komponente B 2 mola, komponente C 3 mola i komponente D 4 mola. Kolike će biti koncentracije pojedinih sudionika reakcije nakon uspostavljanja ravnoteže:



ako je  $K_c = 16$ ?

#### Rješenje:

U navedenom primjeru, u početku su prisutni svi sudionici ravnoteže, ali u koncentracijama koje nisu ravnotežne. U takvim slučajevima nije na prvi pogled sasvim jasno da li će se ravnoteža uspostaviti pomicanjem reakcije na njenoj ili nadnesno. Najjednostavnije je to možemo utvrditi ako zadane koncentracije uvrstimo u izraz za ZDM. Odmah vidimo da je umnožak koncentracije produkata  $3 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 4 \text{ mol dm}^{-3} = 12 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ , a umnožak koncentracije reaktanata  $1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 2 \text{ mol dm}^{-3} = 2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ . Njihov odnos jednak je 6 umjesto 16, pa sistem nije u ravnoteži. Vidimo ujedno da se taj odnos mora povećati da bi se postigla ravnoteža, a to se može postići jedino ako se brojnik poveća a nazivnik smanji. Moraju se smanjiti koncentracije A i B a povećati koncentracije C i D.

Primjenom dosega reakcije (jedn. (8-12)) imamo:

$$n = n_0 + v \xi.$$

odnosno (jer je  $c = n/V$ ):

$$c = c_0 + v \xi/V.$$

Kako su stechiometrijski koeficijenti sudionika reakcije:  $v(A) = v(B) = -1$  i  $v(C) = v(D) = 1$ , to je:

$$c(A) = 1 \text{ mol dm}^{-3} - \frac{\xi}{V}$$

$$c(B) = 2 \text{ mol dm}^{-3} - \frac{\xi}{V}$$

$$c(C) = 3 \text{ mol dm}^{-3} + \frac{\xi}{V}$$

$$c(D) = 4 \text{ mol dm}^{-3} + \frac{\xi}{V}.$$

#### 9.3. Primjeri i zadaci

Uvrstimo li to u izraz za ZDM, dobijemo:

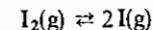
$$\begin{aligned}K_c &= 16 = \frac{(3 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V) \cdot (4 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V)}{(1 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V) \cdot (2 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V)} \\ \xi/V &= 0,41 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Odatle su ravnotežne koncentracije sudionika reakcije:

$$\begin{aligned}c(A) &= 0,59 \text{ mol dm}^{-3} \\c(B) &= 1,59 \text{ mol dm}^{-3} \\c(C) &= 3,41 \text{ mol dm}^{-3} \\c(D) &= 4,41 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

#### Primjer 5.

Konstanta ravnoteže za reakciju:



iznosi  $K_c = 3,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  pri  $727^\circ\text{C}$ . Ako se u posudu volumena  $0,5 \text{ dm}^3$  ubaci  $0,250 \text{ mol I}_2$ , kolike će biti koncentracije  $\text{I}_2$  i  $\text{I}$  nakon uspostavljanja ravnoteže?

#### Rješenje:

Zadatak možemo rješiti primjenom jedn. (8-12), uvezši u obzir da je  $n = cV$ , pa je:

$$c = c_0 + v \xi/V.$$

Zadano je:  $n(\text{I}_2) = 0,250 \text{ mol}$  i  $V = 0,500 \text{ dm}^3$ . Odatle je početna koncentracija  $\text{I}_2$ :

$$c_0(\text{I}_2) = n(\text{I}_2)/V = 0,250 \text{ mol}/0,500 \text{ dm}^3 = 0,500 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Početna koncentracija  $\text{I}$  je  $c_0(\text{I}) = 0$ . Prema reakcijskoj jednadžbi stechiometrijski su koeficijenti:  $v(\text{I}_2) = -1$  i  $v(\text{I}) = 2$ . Prema tome je:

$$\begin{aligned}c(\text{I}_2) &= 0,500 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V \\c(\text{I}) &= 2 \xi/V.\end{aligned}$$

Uvrstimo li to u izraz za ZDM, dobijemo:

$$K_c = 3,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = \frac{c(\text{I})^2}{c(\text{I}_2)} = \frac{(2 \xi/V)^2}{0,500 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V}.$$

Rješenjem tako dobivene kvadratne jednadžbe dobijemo:

$$\xi/V = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Odatle su ravnotežne koncentracije:

$$\begin{aligned}c(\text{I}_2) &= 0,498 \text{ mol dm}^{-3} \\c(\text{I}) &= 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

#### Primjer 6.

Za razlaganje  $\text{PCl}_5$  pri  $487^\circ\text{C}$  prema jednadžbi:



koncentracijska konstanta ravnoteže iznosi  $K_c = 33,3 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ako se u posudu volumena  $36,3 \text{ cm}^3$  ubaci  $1,50 \text{ g PCl}_5$ , kolike će biti koncentracije svih sudionika u ravnoteži?

*Rješenje:*

$$m(\text{PCl}_5) = 1,50 \text{ g}$$

$$M(\text{PCl}_5) = 208,24 \text{ g mol}$$

$$n(\text{PCl}_5) = \frac{m}{M} = \frac{1,50 \text{ g}}{208,24 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00720 \text{ mol}$$

$$c_0(\text{PCl}_5) = \frac{n}{V} = \frac{0,00720 \text{ mol}}{36,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,198 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0(\text{PCl}_5) = c_0(\text{Cl}_2) = 0.$$

Premda reakcijskoj jednadžbi su stohiometrijski koeficijenti sudionika reakcije:  $v(\text{PCl}_5) = -1$  i  $v(\text{PCl}_3) = v(\text{Cl}_2) = 1$ . Uvrštavanjem u jednadžbu (8-12) dobijemo:

$$c = c_0 + v \xi/V$$

$$c(\text{PCl}_5) = 0,198 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V$$

$$c(\text{PCl}_5) = c(\text{Cl}_2) = \xi/V.$$

Uvršteno u izraz za ZDM daje:

$$K_c = 33,3 \text{ mol dm}^{-3} = \frac{(\xi/V)^2}{0,198 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V}.$$

Rješenjem te kvadratne jednadžbe dobijemo:

$$\xi/V = 0,197 \text{ mol dm}^{-3},$$

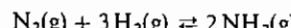
pa su ravnotežne koncentracije:

$$c(\text{PCl}_5) = 0,198 \text{ mol dm}^{-3} - 0,197 \text{ mol dm}^{-3} = 0,001 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c(\text{PCl}_5) = c(\text{Cl}_2) = 0,197 \text{ mol dm}^{-3}.$$

### Primjer 7.

Za reakciju sinteze amonijaka pri  $327^\circ\text{C}$ :



koncentracijska konstanta ravnoteže iznosi  $K_c = 6,41 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6$ . Kolike će biti koncentracije svih sudionika nakon uspostavljanja ravnoteže ako se u posudu volumena  $1 \text{ dm}^3$  stave  $1,00 \text{ mol N}_2$  i  $3,00 \text{ mol H}_2$ ?

*Rješenje:*

Početne koncentracije sudionika reakcije jesu:

$$c_0(\text{N}_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0(\text{H}_2) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0(\text{NH}_3) = 0.$$

Ravnotežne koncentracije dobijemo iz dosega reakcije, jedn. (8-12):

$$c = c_0 + v \xi/V$$

### 9.3. Primjeri i zadaci

Kako su stohiometrijski koeficijenti sudionika reakcije:  $v(\text{N}_2) = -1$ ,  $v(\text{H}_2) = -3$  i  $v(\text{NH}_3) = 2$ , to je:

$$c(\text{N}_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V$$

$$c(\text{H}_2) = 3 \text{ mol dm}^{-3} - 3 \xi/V$$

$$c(\text{NH}_3) = 2 \xi/V.$$

Uvrstimo li to u izraz za ZDM, dobijemo:

$$K_c = 6,41 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 = \frac{(2 \xi/V)^2}{(1 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V) \cdot (3 \text{ mol dm}^{-3} - 3 \xi/V)^3}.$$

Izvadimo li drugi korijen lijeve i desne stranice jednadžbe, dobijemo kvadratnu jednadžbu:

$$2,53 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 = \frac{2 \xi/V}{(1 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V)^{1/2} \cdot (3 \text{ mol dm}^{-3} - 3 \xi/V)^{3/2}}$$

$$2,53 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 = \frac{2 \xi/V}{3^{3/2} (1 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V)^2}.$$

Rješenjem te kvadratne jednadžbe dobijemo:

$$\xi/V = 0,68 \text{ mol dm}^{-3},$$

pa su ravnotežne koncentracije:

$$c(\text{N}_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3} - 0,68 \text{ mol dm}^{-3} = 0,32 \text{ mol dm}^{-3}$$

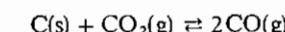
$$c(\text{H}_2) = 3 \text{ mol dm}^{-3} - 3 \cdot 0,68 \text{ mol dm}^{-3} = 0,96 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{NH}_3) = 2 \cdot 0,68 \text{ mol dm}^{-3} = 1,36 \text{ mol dm}^{-3}.$$

### Ravnoteža u heterogenim sistemima

#### Primjer 8.

Za ravnotežu:



pri  $700^\circ\text{C}$  je  $K_c = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Koncentracija CO u uzorku plinske smjese na toj temperaturi bila je  $c(\text{CO}) = 0,0264 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kolika je koncentracija  $\text{CO}_2$  u ravnoteži pri  $700^\circ\text{C}$ ?

*Rješenje:*

Koncentracija reaktanta u čvrstom stanju ne dolazi u izraz za konstantu ravnoteže jer se njegova koncentracija izražena kao  $\text{mol dm}^{-3}$  ne može promijeniti (Ako se potroši, recimo, polovina čvrstog ugljika, njegova se množina smanji na polovicu, ali se i volumen smanji na polovicu, pa je odnos  $n/V$  ostao nepromijenjen.) Zato je konstanta gornje ravnoteže:

$$K_c = \frac{(c(\text{CO}))^2}{c(\text{CO}_2)} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

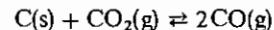
Ako u taj izraz uvrstimo poznatu koncentraciju CO:

$$\frac{(0,0264)^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{c(\text{CO}_2)} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

lako dobivamo za koncentraciju  $\text{CO}_2$  vrijednost  $c(\text{CO}_2) = 3,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**Primjer 9.**

Pri temperaturi  $700^{\circ}\text{C}$  tlačna konstanta ravnoteže ( $K_p$ ) za reakciju:



iznosi  $K_p = 1,75 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ . Ukupan ravnotežni tlak u sistemu iznosi  $4,75 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ . Izračunajte ravnotežne tlakove CO i CO<sub>2</sub>.

**Rješenje:**

Konstanta ravnoteže za zadatu reakciju jest:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{(p_{\text{CO}_2})} = 1,75 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

Ukupni ravnotežni tlak jednak je zbroju parcijalnih tlakova:

$$p_{\text{uk}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 4,75 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

Ako je ravnotežni tlak  $p_{\text{CO}_2} = x$ , onda je ravnotežni tlak  $p_{\text{CO}} = 4,75 \cdot 10^2 \text{ kPa} - x$ . Uvrštavanjem tih ravnotežnih tlakova u izraz za konstantu ravnoteže, dobivamo:

$$K_p = \frac{(4,75 \cdot 10^2 \text{ kPa} - x)^2}{x} = 1,75 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

Rješenjem te kvadratne jednadžbe dobivamo prihvatljivu vrijednost,  $x = 2,61 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ . U ravnoteži je:

$$p_{\text{CO}_2} = x = 2,61 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{CO}} = 4,75 \cdot 10^2 \text{ kPa} - x = (4,75 \cdot 10^2 - 2,61 \cdot 10^2) \text{ kPa} = 2,14 \cdot 10^2 \text{ kPa}$$

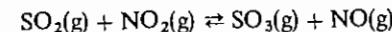
**Pomicanje ravnoteže**

Kada je neki sistem koji se nalazi u ravnoteži pri stalnoj temperaturi poremećen, mora doći do kemijske reakcije koja ima za cilj ponovno uspostavljanje ravnoteže. Postoji više načina da se uspostavljena ravnoteža pomeri:

- 1) Stanovita količina jednog ili više sudionika može se dodati u zatvorenu posudu nakon postignute ravnoteže.
- 2) Stanovita količina jednog ili više sudionika može se ukloniti iz zatvorene posude nakon postignute ravnoteže.
- 3) Ukupni tlak plinova u ravnotežnoj smjesi može se promijeniti:
  - a) Povećanjem ili smanjenjem volumena ravnotežne smjese plinova.
  - b) Povećanjem ili smanjenjem ukupnog tlaka plinske smjese dodavanjem jednog ili više sudionika u ravnotežnu smjesu, ili uklanjanjem jednog ili više sudionika iz ravnotežne smjese. Problem se rješava kao pod navodima 1 ili 2.
  - c) Dodatkom ravnotežnoj smjesi stanovite količine inertnog plina koji ne reagira ni s jednim sudionikom ravnoteže. Ravnoteža se ne pomiče jer se povećava samo ukupni tlak ravnotežne smjese, ali parcijalni tlakovi sudionika ostaju nepromijenjeni.
- 4) Promjenom temperature ravnotežne smjese mijenja se vrijednost  $K_c$ . Kod endotermnih reakcija povećanjem temperature povećava se vrijednost  $K_c$ . Za eksotermne reakcije vrijedi obrnuto, tj. povećanjem temperature smanjuje se vrijednost konstantne ravnoteže.

**9.3. Primjeri i zadaci****Primjer 10.**

Pri određenoj temperaturi ravnotežna smjesa:



u zatvorenoj posudi volumena  $1 \text{ dm}^3$  sadrži: 0,250 mola NO, 0,100 mola SO<sub>2</sub>, 0,200 mola NO<sub>2</sub> i 0,400 mola SO<sub>3</sub>. Ako pri istoj temperaturi dodamo u zatvorenu posudu 0,300 mola SO<sub>2</sub>, kolike će biti nove ravnotežne koncentracije svakog od sudionika ravnoteže?

**Rješenje:**

Najprije treba izračunati konstantu ravnoteže:

$$K_c = \frac{c(\text{SO}_3) \cdot c(\text{NO})}{c(\text{SO}_2) \cdot c(\text{NO}_2)} = \frac{(0,400) \cdot (0,250) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{(0,100) \cdot (0,200) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 5.$$

Dodatakom 0,3 mola SO<sub>2</sub> u ravnotežnu smjesu sistem više nije u ravnoteži jer je nazivnik u izrazu za ZDM povećan, pa je cijeli razlomak manji od 5. Mora doći do kemijske reakcije u kojoj će se potrošiti nešto SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub>, a reakcijom će se povećavati količine SO<sub>3</sub> i NO sve dok odnos umnožaka tih koncentracija ne bude jednak konstanti ravnoteže (5). Drugim riječima, ravnoteža se pomiče udesno. Dakle, početne koncentracije nakon dodatka 0,300 mola SO<sub>2</sub> jesu:

$$c_0(\text{SO}_3) = 0,400 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0(\text{NO}) = 0,250 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0(\text{SO}_2) = 0,400 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0(\text{NO}_2) = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$$

Nove ravnotežne koncentracije dobijemo primjenom jedn. (8-12):

$$c = c_0 + v\xi/V$$

Kako su stohiometrijski koeficijenti sudionika reakcije:  $v(\text{SO}_2) = v(\text{NO}_2) = -1$  i  $v(\text{SO}_3) = v(\text{NO}) = 1$ , to je:

$$c(\text{SO}_2) = 0,400 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V$$

$$c(\text{NO}_2) = 0,200 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V$$

$$c(\text{SO}_3) = 0,400 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V$$

$$c(\text{NO}) = 0,250 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V$$

Uvrstimo li to u izraz za ZDM, imamo:

$$K_c = 5 = \frac{(0,400 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V) \cdot (0,250 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V)}{(0,400 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V) \cdot (0,200 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V)}.$$

Rješenjem te kvadratne jednadžbe dobijemo:

$$\xi/V = 0,0912 \text{ mol dm}^{-3}$$

pa su one ravnotežne koncentracije:

$$c(\text{SO}_2) = 0,400 \text{ mol dm}^{-3} - 0,0912 \text{ mol dm}^{-3} = 0,309 \text{ mol dm}^{-3}$$

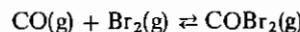
$$c(\text{NO}_2) = 0,200 \text{ mol dm}^{-3} - 0,0912 \text{ mol dm}^{-3} = 0,109 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{SO}_3) = 0,400 \text{ mol dm}^{-3} + 0,0912 \text{ mol dm}^{-3} = 0,491 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{NO}) = 0,250 \text{ mol dm}^{-3} + 0,0912 \text{ mol dm}^{-3} = 0,341 \text{ mol dm}^{-3}$$

**Primjer 11.**

Pri temperaturi  $182^{\circ}\text{C}$  analizom je utvrđeno da ravnotežna smjesa sistema:



sadrži u zatvorenoj posudi volumena  $1 \text{ dm}^3$ :  $1,10 \text{ mola COBr}_2$ ,  $0,8 \text{ mola CO}$  i  $0,8 \text{ mola Br}_2$ . Koliko  $\text{Br}_2$  treba dodati u ravnotežnu smjesu da bi ravnotežna koncentracija  $\text{COBr}_2$  pri istoj temperaturi iznosila  $1,50 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

**Rješenje:**

Od zadanih podataka najprije treba izračunati konstantu ravnoteže. To postižemo uvrštavanjem ravnotežnih koncentracija u izraz za ZDM:

$$K_c = \frac{c(\text{COBr}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{Br}_2)} = \frac{1,10 \text{ mol dm}^{-3}}{(0,8) \cdot (0,8) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 1,72 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3.$$

Da bi u novoj ravnoteži koncentracija  $\text{COBr}_2$  iznosila  $1,50 \text{ mol dm}^{-3}$ , mora reakcijom nastati novih  $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{COBr}_2$  ( $1,10 \text{ mol dm}^{-3} + 0,40 \text{ mol dm}^{-3} = 1,50 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Istodobno se za tu svrhu mora potrošiti  $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CO}$  i  $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Br}_2$ . Zbog toga će nova ravnotežna koncentracija  $\text{CO}$  biti  $(0,80 - 0,40) \text{ mol dm}^{-3} = 0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ , nova ravnotežna koncentracija  $\text{Br}_2$   $(0,80 - 0,40) \text{ mol dm}^{-3} = 0,40 \text{ mol dm}^{-3}$  plus nepoznata količina  $\text{Br}_2$  koja se mora dodati da bi se zadovoljili novonastali uvjeti. Smirivanjem tih podataka imamo:

zadana ravnoteža:

$$\begin{aligned} c(\text{COBr}_2) &= 1,10 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{CO}) &= 0,80 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{Br}_2) &= 0,80 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

nova ravnoteža:

$$\begin{aligned} c(\text{COBr}_2) &= (1,10 + 0,40) \text{ mol dm}^{-3} = 1,50 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{CO}) &= (0,80 - 0,40) \text{ mol dm}^{-3} = 0,40 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{Br}_2) &= (0,8 - 0,4 + x) \text{ mol dm}^{-3} = (0,4 + x) \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Uvrštavanjem novih vrijednosti ravnotežnih koncentracija u izraz za ZDM:

$$\frac{1,50 \text{ mol dm}^{-3}}{(0,40) \cdot (0,40 + x) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 1,72 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3.$$

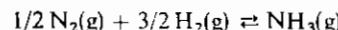
dobivamo

$$x = 1,79 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dakle za uspostavljanje novih ravnotežnih uvjeta potrebno je dodati  $1,79 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Br}_2$ .

**Primjer 12.**

Analizom ravnotežne smjesi sistema:



pri  $650^{\circ}\text{C}$  u zatvorenoj posudi volumena  $1 \text{ dm}^3$  utvrđene su sljedeće ravnotežne koncentracije svih sudionika ravnoteže:  $1,00 \text{ mol N}_2$ ,  $3,00 \text{ mola H}_2$  i  $5,66 \text{ mola NH}_3$ . Ako se pri  $650^{\circ}\text{C}$  iz ravnoteže ukloni  $3,00 \text{ mola NH}_3$ , kolike će biti koncentracije svih sudionika u novouspostavljenoj ravnoteži?

**9.3. Primjeri i zadaci**

**Rješenje:**

Najprije je potrebno izračunati konstantu ravnoteže prema zadanim uvjetima:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{c(\text{NH}_3)}{(c(\text{N}_2))^{1/2} \cdot (c(\text{H}_2))^{3/2}} = \frac{5,66 \text{ mol dm}^{-3}}{(1)^{1/2} \cdot (3)^{3/2} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = \frac{5,66 \text{ mol dm}^{-3}}{1 \cdot 3^{3/2} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = \\ &= \frac{5,66 \text{ mol dm}^{-3}}{27^{1/2} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = \frac{5,66 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3}{5,20} = 1,09 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Ako je iz ravnotežne smjese uklonjeno  $3,00 \text{ mola NH}_3$ , ostalo je  $2,66 \text{ mola amonijaka}$ . Sistem više nije u ravnoteži jer se brojnik u izrazu za ZDM osjetno smanjio. Potrebno je da se reakcijom potroši nešto  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$ , pri čemu nastaje odgovarajuća količina novog  $\text{NH}_3$ , sve dok se ponovno ne zadovolje uvjeti ravnoteže.

Početne koncentracije u danom primjeru jesu:

$$\begin{aligned} c_0(\text{N}_2) &= 1,00 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_0(\text{H}_2) &= 3,00 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_0(\text{NH}_3) &= (5,66 - 3,00) \text{ mol dm}^{-3} = 2,66 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Ravnotežne koncentracije možemo dobiti primjenom jedn. (8-12):

$$c = c_0 + v \xi/V$$

Iz reakcijske jednadžbe proizlazi da su stehiometrijski koeficijenti:  $v(\text{N}_2) = -1/2$ ,  $v(\text{H}_2) = -3/2$  i  $v(\text{NH}_3) = 1$ . Odatle su ravnotežne koncentracije:

$$\begin{aligned} c(\text{N}_2) &= 1,00 \text{ mol dm}^{-3} - \frac{1}{2} \xi/V \\ c(\text{H}_2) &= 3,00 \text{ mol dm}^{-3} - \frac{3}{2} \xi/V \\ c(\text{NH}_3) &= 2,66 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V \end{aligned}$$

Uvrstimo li te koncentracije u izraz ZDM, dobijemo:

$$K_c = 1,09 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 = \frac{2,66 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V}{(1,00 \text{ mol dm}^{-3} - \frac{1}{2} \xi/V)^{1/2} \cdot (3,00 \text{ mol dm}^{-3} - \frac{3}{2} \xi/V)^{3/2}}$$

Sređivanjem tog izraza dobijemo kvadratnu jednadžbu čije je rješenje:

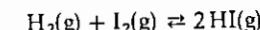
$$\xi/V = 0,51 \text{ mol dm}^{-3}$$

te su ravnotežne koncentracije:

$$\begin{aligned} c(\text{N}_2) &= 1,00 \text{ mol dm}^{-3} - 0,255 \text{ mol dm}^{-3} = 0,745 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{H}_2) &= 3,00 \text{ mol dm}^{-3} - 0,765 \text{ mol dm}^{-3} = 2,24 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{NH}_3) &= 2,66 \text{ mol dm}^{-3} + 0,51 \text{ mol dm}^{-3} = 3,17 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

**Primjer 13.**

Za reakciju:



pri  $490^{\circ}\text{C}$  koncentracijska konstanta ravnoteže iznosi 45,9. U jednom slučaju određene su pri toj temperaturi sljedeće koncentracije sudionika reakcije u ravnoteži:  $c(\text{H}_2) = 0,316 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{I}_2) = 1,316 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{HI}) = 4,368 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kolike će biti ravnotežne koncentracije svih sudionika ako se ravnotežnoj smjesi pri istoj temperaturi povećanjem tlaka smanji volumen na polovinu u novim uvjetima?

**Rješenje:**

Ako se povećanjem tlaka volumen smanjio na polovinu, onda su sve ravnotežne koncentracije udvostručene:  $c(HI) = 8,736 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(H_2) = 0,632 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(I_2) = 2,632 \text{ mol dm}^{-3}$ . Uvrštavanjem tih koncentracija u izraz za ZDM:

$$K_c = \frac{(8,736)^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{(0,632) \cdot (2,632) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 45,9$$

dobivamo nakon obavljenih navedenih operacija istu vrijednost za konstantu ravnoteže. To zapravo znači da se zbog smanjenja volumena uzrokovani povećanjem tlaka ravnoteža nije promijenila. To smo mogli i očekivati jer je broj molekula na lijevoj i desnoj strani jednadžbe isti (Le Chatelierov princip).

Do jednakog rezultata možemo doći ako u izraz za ZDM umjesto koncentracije uvrstimo  $c = n/V$ . Vidimo da se:

$$\frac{\left(\frac{n_{HI}^2}{V^2}\right)}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{I_2}}{V}\right)} = \frac{n_{HI}^2}{(n_{H_2})(n_{I_2})} = K_c$$

skraćivanjem volumeni se poništavaju, pa promjena volumena ne može utjecati na promjenu ravnoteže.

**Primjer 14.**

Analizom ravnotežnog sistema:



pri stanovitoj temperaturi utvrđene su sljedeće ravnotežne koncentracije svih sudionika ravnoteže:  $c(\text{POCl}_3) = 2,25 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{POCl}) = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{Cl}_2) = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ako se zbog povećanja vanjskog tlaka pri stanovnoj temperaturi volumen smanji na polovinu prvobitne vrijednosti, kolike će nove vrijednosti ravnotežnih koncentracija imati svi sudionici ravnoteže?

**Rješenje:**

Izračunajmo konstantu ravnoteže za zadane uvjete:

$$K_c = \frac{c(\text{POCl}) \cdot c(\text{Cl}_2)}{c(\text{POCl}_3)} = \frac{(0,75) \cdot (0,75) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{2,25 \text{ mol dm}^{-3}} = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$$

Smanjenjem volumena na polovinu zadane vrijednosti koncentracije svih sudionika povećavaju se u dvostruku vrijednost:  $c(\text{POCl}_3) = 4,50 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{POCl}) = 1,50 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{Cl}_2) = 1,50 \text{ mol dm}^{-3}$ . Zamjenom tih koncentracija u izrazu za ZDM:

$$K'_c = \frac{(1,50) \cdot (1,50) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{4,50 \text{ mol dm}^{-3}} = 0,50 \text{ mol dm}^{-3}$$

dobivamo drugu vrijednost konstante ravnoteže ( $K_c \neq K'_c$ ). Kako se konstanta ravnoteže pri stanovnoj temperaturi ne može promijeniti, to znači da udvostručene vrijednosti utvrđenih ravnotežnih koncentracija nisu ravnotežne koncentracije u novim uvjetima. Vrijednost razlomka u izrazu za ZDM mora se smanjiti, a to se može ostvariti jedino smanjenjem vrijednosti brojnika i povećanjem vrijednosti nazivnika. Drugim rješenjem, ravnoteža se u tim uvjetima pomiče na lijevu stranu jednadžbe.

**9.3. Primjeri i zadaci**

Kvalitativno, do jednakog zaključka došli bismo i primjenom Le Chatelierova principa, jer je na lijevoj strani manji broj molekula. Kvalitativno, do tog istog zaključka došli bismo i zamjenom koncentracija u izrazu za ZDM s njihovom definicijom tj.  $c = n/V$ :

$$\frac{\left(\frac{n_{\text{POCl}}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{POCl}_3}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{POCl}})(n_{\text{Cl}_2})}{(n_{\text{POCl}_3})} \cdot \frac{1}{V}$$

Skraćenjem se volumeni ne poništavaju, pa je konstanta ravnoteže jednaka umnošku dvaju brojeva. Jedan broj predstavlja odnos množina jedinici, dok je drugi recipročna vrijednost volumena. Ako se jedan broj poveća, drugi se mora smanjiti. Smanjenjem volumena, povećava se izraz  $(1/V)$ . Odnos množina jedinici mora se smanjiti, što znači da se ravnoteža pomiče nalijevo.

Kvantitativno možemo rješiti zadatak primjenom jedn. (8-12):

$$c = c_0 + v \xi/V$$

Kako su zbog pomicanja ravnoteže na lijevu stranu jednadžbe reaktanti  $\text{POCl}$  i  $\text{Cl}_2$ , a produkt reakcije  $\text{POCl}_3$ , to su odgovarajući stohiometrijski koeficijenti:  $v(\text{POCl}_3) = 1$  i  $v(\text{POCl}) = v(\text{Cl}_2) = -1$ . Početne koncentracije su:

$$\begin{aligned} c_0(\text{POCl}_3) &= 4,50 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_0(\text{POCl}) &= 1,50 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_0(\text{Cl}_2) &= 1,50 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

pa su ravnotežne koncentracije:

$$\begin{aligned} c(\text{POCl}_3) &= 4,50 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V \\ c(\text{POCl}) &= 1,50 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V \\ c(\text{Cl}_2) &= 1,50 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V \end{aligned}$$

Uvrštavanjem u izraz za ZDM i rješenjem odgovarajuće kvadratne jednadžbe dobijemo:

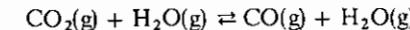
$$\xi/V = 0,39 \text{ mol dm}^{-3}$$

Prema tome, nakon smanjenja početnog volumena na polovinu nove su ravnotežne koncentracije:

$$\begin{aligned} c(\text{POCl}_3) &= 4,50 \text{ mol dm}^{-3} + 0,39 \text{ mol dm}^{-3} = 4,89 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{POCl}) &= 1,50 \text{ mol dm}^{-3} - 0,39 \text{ mol dm}^{-3} = 1,11 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{Cl}_2) &= 1,50 \text{ mol dm}^{-3} - 0,39 \text{ mol dm}^{-3} = 1,11 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

**Primjer 15.**

Analizom ravnotežne smjese sistema:



u posudi volumena  $1,0 \text{ dm}^3$  pri  $1800^\circ\text{C}$  nađeno je  $0,4$  mola  $\text{CO}_2$ ,  $0,4$  mola  $\text{H}_2$ ,  $0,8$  mola  $\text{CO}$  i  $0,8$  mola  $\text{H}_2\text{O}$ . Ako se ravnotežna smjesa ohladi na  $1000^\circ\text{C}$ , nova konstanta ravnoteže pri  $1000^\circ\text{C}$  je  $K'_c = 0,52$ . Kolike su koncentracije svih sudionika u ravnoteži koja je uspostavljena pri  $1000^\circ\text{C}$ ?

**Rješenje:**

Izračunajmo konstantu ravnoteže pri  $1800^\circ\text{C}$ :

$$K_c = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)} = \frac{(0,80) \cdot (0,80) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{(0,40) \cdot (0,40) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 4.$$

Pri  $1000^{\circ}\text{C}$  je  $K'_c = 0,52$ , što znači da ravnotežne koncentracije pri  $1800^{\circ}\text{C}$  nisu istodobno i ravnotežne koncentracije pri  $1000^{\circ}\text{C}$  ( $K_c = K'_c$ ). Pri  $1000^{\circ}\text{C}$   $K'_c$  je znatno manja pa se i odnos umnožaka koncentracija mora smanjiti da se zadovolje uvjeti nove ravnoteže. To se može dogoditi ako se brojnik izraza za ZDM smanji a nazivnik poveća. Drugim riječima, ravnoteža se pomiče na lijevu stranu. Reakcija je endoterna jer se  $K$  smanjuje sniženjem temperature, pa bi nas do istog zaključka dovela i primjena Le Chatelierova principa.

Koncentracije svih sudionika u ravnoteži koja je uspostavljena pri  $1000^{\circ}\text{C}$  možemo dobiti primjenom jedn. (8-12):

$$c = c_0 + v\xi/V$$

Zbog pomicanja ravnoteže na lijevu stranu reakcijske jednadžbe reaktanti su  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , a produkti reakcije su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ , pa su odgovarajući stehiometrijski koeficijenti:  $v(\text{CO}) = v(\text{H}_2\text{O}) = -1$  i  $v(\text{CO}_2) = v(\text{H}_2) = 1$ . Kako su početne koncentracije:

$$\begin{aligned}c_0(\text{CO}_2) &= 0,4 \text{ mol dm}^{-3} \\c_0(\text{H}_2) &= 0,4 \text{ mol dm}^{-3} \\c_0(\text{CO}) &= 0,8 \text{ mol dm}^{-3} \\c_0(\text{H}_2\text{O}) &= 0,8 \text{ mol dm}^{-3},\end{aligned}$$

ravnotežne su koncentracije:

$$\begin{aligned}c(\text{CO}_2) &= 0,4 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V \\c(\text{H}_2) &= 0,4 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V \\c(\text{CO}) &= 0,8 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V \\c(\text{H}_2\text{O}) &= 0,8 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V\end{aligned}$$

Uvrstimo li to u izraz za konstantu ravnoteže pri  $1000^{\circ}\text{C}$ , dobijemo:

$$K'_c = 0,52 = \frac{(0,8 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V) \cdot (0,8 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V)}{(0,4 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V) \cdot (0,4 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V)}$$

Uredimo li taj izraz i izvadimo li drugi korijen i lijeve i desne strane (da bismo izbjegli rješavanje kvadratne jednadžbe), dobijemo:

$$\frac{0,8 \text{ mol dm}^{-3} - \xi/V}{0,4 \text{ mol dm}^{-3} + \xi/V} = 0,72.$$

Rješenjem ove jednadžbe dobijemo:

$$\xi/V = 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$$

pa su ravnotežne koncentracije pri  $1000^{\circ}\text{C}$ :

$$\begin{aligned}c(\text{CO}_2) &= 0,40 \text{ mol dm}^{-3} + 0,30 \text{ mol dm}^{-3} = 0,70 \text{ mol dm}^{-3} \\c(\text{H}_2) &= 0,40 \text{ mol dm}^{-3} + 0,30 \text{ mol dm}^{-3} = 0,70 \text{ mol dm}^{-3} \\c(\text{CO}) &= 0,80 \text{ mol dm}^{-3} - 0,30 \text{ mol dm}^{-3} = 0,50 \text{ mol dm}^{-3} \\c(\text{H}_2\text{O}) &= 0,80 \text{ mol dm}^{-3} - 0,30 \text{ mol dm}^{-3} = 0,50 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

### Primjer 16.

Ako se  $500 \text{ cm}^3$  vodene otopine joda, koja sadrži innožinu  $n(\text{I}_2) = 0,025 \text{ mol}$ , mučka s  $50 \text{ cm}^3$  kloroformom, ekstrahiru se iz vodene otopine  $6,249 \text{ g}$  joda. Izračunajte koeficijent razdjeljenja joda između kloroformu i vode.

**Rješenje:**

U ravnoteži je:

$$m(\text{I}_2)_{\text{kloroform}} = 6,249 \text{ g}$$

$$n(\text{I}_2)_{\text{kloroform}} = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)} = \frac{6,249 \text{ g}}{253,81 \text{ g/mol}} = 0,024 \text{ mol}$$

$$c(\text{I}_2)_{\text{kloroform}} = \frac{n}{V} = \frac{0,024 \text{ mol}}{0,05 \text{ dm}^3} = 0,492 \text{ mol dm}^{-3}$$

### 9.3. Primjeri i zadaci

$$c(\text{I}_2)_{\text{voda}} = \frac{n(\text{I}_2)_{\text{voda}} - n(\text{I}_2)_{\text{kloroform}}}{V} = \frac{0,025 \text{ mol} - 0,024 \text{ mol}}{0,5 \text{ dm}^3} = 1,968 \text{ mol dm}^{-3}$$

Uvrštavanjem  $c(\text{I}_2)_{\text{kloroform}}$  i  $c(\text{I}_2)_{\text{voda}}$  u izraz za Nernstov zakon razdjeljenja dobivamo:

$$K = \frac{c(\text{I}_2)_{\text{kloroform}}}{c(\text{I}_2)_{\text{voda}}} = \frac{0,492 \text{ mol dm}^{-3}}{1,968 \text{ mol dm}^{-3}} = 250,2.$$

### Ravnoteže u otopinama elektrolita

Računanja ravnoteža u otopinama elektrolita vrlo malo se razlikuju od već opisanih računa. Jedine razlike koje vrijedi spomenuti odnose se na činjenicu da umjesto plinova imamo otopine iona i da su ravnoteže kod jakih elektrolita praktički potpuno pomaknute na desnu stranu. Zapravo, i kod ravnoteža u plinovitim sistemima poznajemo slučajeve kada je ravnoteža pomaknuta praktički potpuno na desnu stranu, ali je specifičnost ravnoteža u otopinama jakih elektrolita promjena konstante ravnoteže s razrjeđenjem otopine. (Vidi str. 492.) Promotrimo te razlike na trima primjerima.

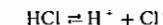
#### Primjer 17.

Koliki je pH otopine kloridne kiseline čija je koncentracija  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ? HCl je jaki elektrolit.

Napomena: U zadatku nije spomenuta temperatura, što znači da se radi o temperaturi od  $25^{\circ}\text{C}$  pri kojoj ionski produkt vode ima vrijednost  $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ . To vrijedi za sve daljnje zadatke u kojima se ne spominje temperatura.

#### Rješenje:

Kloridna kiselina, kao jaka kiselina, praktički je potpuno disociранa, pogotovo pri tako maloj koncentraciji. To zapravo znači da je ravnoteža:



savsim pomaknuta na desnu stranu. U takvim prilikama neina mnogo smisla primijeniti izraz za ZDM:

$$\frac{c(\text{H}^+) c(\text{Cl}^-)}{c(\text{HCl})} = K_c$$

jer je vrijednost koncentracije nedisociiranih molekula HCl broj koji se malo razlikuje od nule i koji se sve više približava nuli kako raste razrjeđenje otopine. Zbog toga, nmjesto pisanja izraza za ZDM pretpostavljamo da je kiselina potpuno disociirana, tj.  $0,001 \text{ mol HCl}$  daje ionizacijom  $0,001 \text{ mol H}^+$ -iona i  $0,001 \text{ mol Cl}^-$ -iona. Prema tome možemo napisati:

$$c(\text{H}^+) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Odatle je:

$$\text{pH} = -\log(c(\text{H}^+)/\text{mol dm}^{-3}) = -\log(1 \cdot 10^{-3}) = 3.$$

#### Primjer 18.

Zadana je otopina sulfatne kiseline koncentracije  $c = 0,150 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ako je poznato da je prvi stupanj ionizacije sulfatne kiseline potpun, tj. kiselina je 100% ionizirana, dok je drugi stupanj ionizacije određen ravnotežom:



čija je konstanta  $K_2 = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , kolike su ravnotežne koncentracije  $\text{H}^+$ -iona,  $\text{SO}_4^{2-}$ -iona i  $\text{HSO}_4^-$ -iona u otopini?

#### Rješenje:

Ako je prvi stupanj ionizacije sulfatne kiseline potpun, to znači da  $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  daje  $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}^+$ -iona i  $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HSO}_4^-$ -iona. Međutim, pošto  $\text{HSO}_4^-$ -ion disocira u drugom stupnju, konačna ravnotežna koncentracija  $\text{H}^+$ -iona bit će nešto veća od  $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pretpostavimo da u drugom stupnju ionizira  $x \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HSO}_4^-$ -iona. Time će ravnotežna koncentracija  $\text{HSO}_4^-$ -iona iznositi  $(0,150 - x) \text{ mol dm}^{-3}$ , dok će istodobno nastati  $x \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{SO}_4^{2-}$ -iona i  $x \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}^+$ -iona. Tih  $x \text{ mol dm}^{-3}$  treba dodati koncentraciji  $\text{H}^+$ -iona od prvog stupnja disocijacije. Prema tome, ravnotežne koncentracije traženih sudionika iznosiće:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= (0,150 + x) \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{SO}_4^{2-}) &= x \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{HSO}_4^-) &= (0,150 - x) \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Ako te koncentracije uvrstimo u ZDM za drugi stupanj ionizacije, dobivamo:

$$\frac{c(\text{H}^+)c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-6} = \frac{(0,150 + x) \cdot (x) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{(0,150 - x) \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Rješenjem dobivene kvadratne jednadžbe prihvatljiva vrijednost za  $x$  iznosi:  $x = 0,0109$ . Odатле za ravnotežne koncentracije dobivamo:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= (0,150 + x) \text{ mol dm}^{-3} = (0,150 + 0,0109) \text{ mol dm}^{-3} = 0,161 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{SO}_4^{2-}) &= x \text{ mol dm}^{-3} = 0,0109 \text{ mol dm}^{-3} \\ c(\text{HSO}_4^-) &= (0,150 - x) \text{ mol dm}^{-3} = (0,150 - 0,0109) \text{ mol dm}^{-3} = 0,139 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

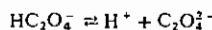
#### Primjer 19.

Ako se pomiješaju otopine dobivene otapanjem  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{HCl}$  i  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  u dovoljno vode da se priredi  $0,250 \text{ dm}^3$  otopine, kolike će biti ravnotežne koncentracije  $\text{H}^+$ -iona,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona i  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ -iona?

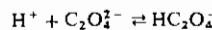
$K_1$  za  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  iznosi  $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , a  $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### Rješenje:

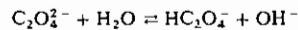
Oba pomiješana elektrolita, i  $\text{HCl}$  i  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pripadaju jakin elektrolitima za koje pretpostavljamo da su 100% ionizirani. To znači da  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{HCl}$  daje ionizacijom  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{H}^+$ -iona. Tih  $x \text{ mol dm}^{-3}$  treba dodati koncentraciji  $\text{H}^+$ -iona od prvog stupnja disocijacije. Prema daju  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{Na}^+$ -iona i  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona. Pošto je drugi stupanj disocijacije oksalne kiseline:



slab s konstantom  $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , onda će njoj suprotna reakcija kombinacija  $\text{H}^+$  i  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona:



Imati konstantu ravnoteže jednaku  $1/(6,1 \cdot 10^{-5}) \text{ mol dm}^{-3} = 1,64 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ . Tako velika vrijednost konstante nastajanja  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ -iona zapravo znači da će  $\text{H}^+$ -ion i  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ion reagirati praktički u 100%-nom iznosu dajući  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ -ion. Prema tome,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{H}^+$ -iona i  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona moraju reakcijom dati  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  a  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mola  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ostaje u suvišku. Budući da je hidroliza  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona:



vrlo malena, jer je konstanta hidrolize:

$$K_h = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)c(\text{OH}^-)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot 10^{-14}}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{K_2}$$

#### 9.3. Primjeri i zadaci

$$K_h = \frac{10 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}} = 1,64 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3},$$

onda tu hidrolizu možemo zanemariti. Kako je volumen otopine  $0,250 \text{ dm}^3$ , to koncentracije  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  i  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona iznose:

$$c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,250 \text{ dm}^3} = 0,040 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,250 \text{ dm}^3} = 0,080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Zadatkom se traži i koncentracija  $\text{H}^+$ -iona.  $\text{H}^+$ -ioni mogu nastati jedino disocijacijom  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ -iona.



s konstantom ravnoteže:

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Ako pretpostavimo da disocira  $x \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , nastaje  $x \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}^+$ -iona i  $(0,080 + x) \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona. Istdobro ostaje nedisociroano  $(0,040 - x) \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ -iona. Uvrštavanjem tih koncentracija u izraz za ZDM dobivamo:

$$\frac{x(0,080 + x) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{(0,040 - x) \text{ mol dm}^{-3}} = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Vrijednost konstante je mali broj, što znači da je i razlomak izraza za ZDM također mali broj. A taj razlomak može biti mali broj samo ako je vrijednost od  $x$  malena u odnosu prema vrijednosti  $0,080$  ili  $0,040$ . Zbog toga u izrazu za ZDM možemo napisati da je  $0,080 + x \approx 0,080$ , a  $0,040 - x \approx 0,040$ . Time dobivamo linearnu jednadžbu:

$$\frac{x(0,080)}{0,040 \text{ mol dm}^{-3}} = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

a za  $x$  rješenje:

$$x = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Prema tome, ravnotežne koncentracije  $\text{H}^+$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  i  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -iona iznose:

$$c(\text{H}^+) = x = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

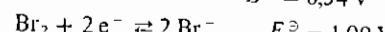
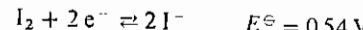
$$c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = (0,040 - x) \text{ mol dm}^{-3} = (0,040 - 3,0 \cdot 10^{-5}) \text{ mol dm}^{-3} = 0,040 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (0,080 + x) \text{ mol dm}^{-3} = (0,080 + 3,0 \cdot 10^{-5}) \text{ mol dm}^{-3} = 0,080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

#### Redoks-ravnoteža

#### Primjer 20.

Zadana su dva redoks-sistema s odgovarajućim standardnim elektrodnim potencijalima:

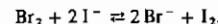


Do kakve će reakcije doći ako pomiješamo ta dva redoks-sistema i kolika će biti standardna konstanta uspostavljene ravnoteže?

Rješenje:

Oba redoks-sistema napisana su za redukciju, pa se vrijednosti njihovih standardnih elektrodnih potencijala mogu izravno uspoređivati. Redoks-sistem  $\text{Br}_2/2 \text{Br}^-$  ima veću (pozitivniju) vrijednost elektrodnog potencijala od redoks-sistema  $\text{I}_2/2 \text{I}^-$ .

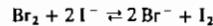
trodnog potencijala, pa će oksidirani oblik tog redoks-sistema ( $\text{Br}_2$ ) oksidirati reducirani oblik slabijeg redoks-sistema ( $2\text{I}^-$ ). Dakle:



Standardnu konstantu ravnoteže navedene reakcije možemo izračunati prema izrazu (9-40):

$$\log K^\ominus = 16,9 \text{ V}^{-1} \cdot z \cdot E_{\text{MF}}^\ominus.$$

$E_{\text{MF}}^\ominus$  je razlika standardnih elektrodnih potencijala dvaju redoks-sistema članka u kojemu bi se zbivala spontana reakcija:



Ako su oba redoks-sistema napisana za redukciju,  $E_{\text{MF}}^\ominus$  je razlika standardnih elektrodnih potencijala jačeg i slabijeg redoks-sistema (jer je u tom slučaju  $E_{\text{MF}}^\ominus > 0$  pa je  $\Delta_r G^\ominus < 0$ , što je uvjet spontanog odvijanja redoks-reakcije). Dakle:

$$E_{\text{MF}}^\ominus = E^\ominus(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) - E^\ominus(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 1,09 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,55 \text{ V}.$$

Odatle proizlazi:

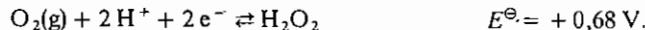
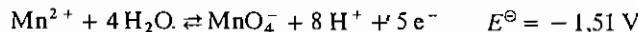
$$\begin{aligned} \log K^\ominus &= 16,9 \text{ V}^{-1} \cdot 2 \cdot 0,55 \text{ V} = 18,6 \\ K^\ominus &= 4 \cdot 10^{18}. \end{aligned}$$

U navedenom primjeru brom se reducirao, a jodid-ion oksidira. Kako je redukcija vezana za katodnu reakciju a oksidacija za anodnu reakciju, možemo  $E_{\text{MF}}^\ominus$  izračunati i pomoću izraza:

$$\begin{aligned} E_{\text{MF}}^\ominus &= E_K^\ominus - E_A^\ominus \\ E_{\text{MF}}^\ominus &= 1,09 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,55 \text{ V}. \end{aligned}$$

### Primjer 21.

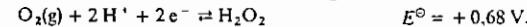
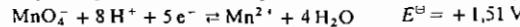
Do kakve će reakcije doći ako pomiješamo ova dva redoks-sistema:



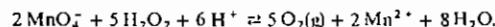
Kolika će biti konstanta ravnoteže dobivene reakcije?

Rješenje:

Prvi redoks-sistem napisan je za oksidaciju, a drugi za redukciju pa navedene standardne elektrodne potencijale ne možemo uspoređivati. Oba sistema trebaju biti napisana za redukciju:



Očito je da redoks-sistem  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ima veću vrijednost standardnog elektrodnog potencijala, pa će oksidirani oblik tog redoks-sistema ( $\text{MnO}_4^-$ ) oksidirati reducirani oblik slabijeg redoks-sistema ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Dakle:

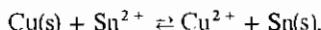


Kako je  $E_{\text{MF}}^\ominus = 1,51 \text{ V} - 0,68 \text{ V} = 0,83 \text{ V}$  i prijelaz elektrona:  $z = 10$ , to je:

$$\begin{aligned} \log K^\ominus &= 16,9 \text{ V}^{-1} \cdot 10 \cdot 0,83 \text{ V} = 140,3 \\ K^\ominus &= 2 \cdot 10^{140}. \end{aligned}$$

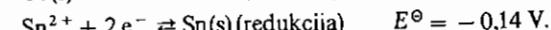
### Primjer 22.

Može li elementarni bakar reducirati  $\text{Sn}^{2+}$ -ion prema reakciji:



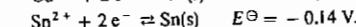
### 9.3. Primjeri i zadaci

ako odgovarajući standardni elektrodni potencijali za dva zadana redoks-sistema imaju ove vrijednosti:

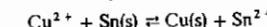


Rješenje:

Oba redoks-sistema trebaju biti napisana za redukciju:



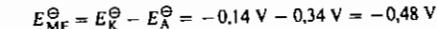
Odmah vidimo da redoks-sistem  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$  ima veću vrijednost standardnog elektrodnog potencijala, pa će oksidirani član tog redoks-sistema ( $\text{Cu}^{2+}$ ) oksidirati reducirani član slabijeg redoks-sistema ( $\text{Sn}$ ). To znači da je spontana reakcija obmuta:



i elementarni bakar ne može reducirati  $\text{Sn}^{2+}$ -ion.

Alternativno rješenje:

U reakciji, kako je zadana, kositar(II)-ion bi se reducirao (katodna reakcija), a bakar bi se oksidirao (anodna reakcija).  $E_{\text{MF}}^\ominus$  zadane reakcije u tom bi slučaju bila:



tj. negativna. Uvrštavanjem te negativne vrijednosti  $E_{\text{MF}}^\ominus$  u izraz (9-36):

$$\Delta_r G^\ominus = -zFE_{\text{MF}}^\ominus$$

dobili bismo pozitivnu vrijednost  $\Delta_r G^\ominus$ , što znači da zadana reakcija nije spontana.

Drugo alternativno rješenje:

Konstanta ravnoteže za zadatu reakciju može se dobiti iz izraza:

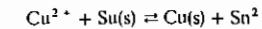
$$\begin{aligned} \log K^\ominus &= 16,9 \text{ V}^{-1} \cdot z \cdot E_{\text{MF}}^\ominus \\ &= 16,9 \text{ V}^{-1} \cdot 2 \cdot (-0,48 \text{ V}) \\ &= -16,2 \\ K^\ominus &= 6,3 \cdot 10^{-17}. \end{aligned}$$

Budući da je konstanta takve reakcije vrlo mali broj, onda je prema ZDM i izraz

$$\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Sn}^{2+})} = 6,3 \cdot 10^{-17}$$

također vrlo mali broj, što opet znači da zadana reakcija nije uopće pomaknuta na desnu stranu. Obrnuto, mala vrijednost konstante ravnoteže pokazuje da se reakcija gotovo uopće nije ni pomakla s početnog položaja. To opet znači da elementarni bakar ne može reducirati  $\text{Sn}^{2+}$ -ion.

Konstanta ravnoteže obrnute reakcije:



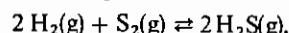
bila bi:

$$1/(6,3 \cdot 10^{-17}) = 1,6 \cdot 10^{16},$$

tj. vrlo veliki broj, što opet upućuje na činjenicu da bi obrnuta reakcija bila veoma pomaknuta na desnu stranu.

**Zadaci**

- 9.3.1.** Vodik, pare sumpora i plinoviti sumporovodik u ravnoteži su pod sljedećim uvjetima: 1,68 mola  $\text{H}_2\text{S}$ , 1,37 mola  $\text{H}_2$  i  $2,88 \cdot 10^{-5}$  mola  $\text{S}_2$  nalaze se pri  $750^\circ\text{C}$  u posudi volumena  $18 \text{ dm}^3$ . Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže za reakciju:

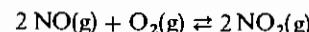


- 9.3.2.** Pri  $227^\circ\text{C}$   $\text{PCl}_5$  se razlaže prema jednadžbi:



Ako se u posudu volumena  $1 \text{ dm}^3$  pri  $227^\circ\text{C}$  stavi 1 mol  $\text{PCl}_5$ , utvrđeno je da se ravnoteža uspostavi kada je množinski udio nastalog  $\text{PCl}_3$  13,9%. Izračunajte  $K_c$  za navedenu reakciju.

- 9.3.3.** Za ravnotežu:



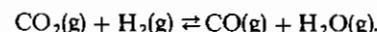
pri  $773^\circ\text{C}$  je  $K_c = 6,45 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ . Kolika je ravnotežna koncentracija kisika ako je poznato da su ravnotežne koncentracije  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  jednake?

- 9.3.4.** Za reakciju:



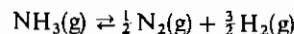
pri  $773^\circ\text{C}$  je  $K_c = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajte množinu  $\text{PCl}_5$  kojeg treba staviti u posudu volumena  $10 \text{ dm}^3$  pri  $773^\circ\text{C}$  da bi se u ravnoteži postigla koncentracija klora  $c(\text{Cl}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

- 9.3.5.** U zatvorenoj posudi volumena  $1,00 \text{ dm}^3$ , pri  $1800^\circ\text{C}$  za reakciju nadene su sljedeće množine svih sudionika ravnoteže:



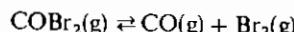
0,200 mola  $\text{CO}_2$ , 0,200 mola  $\text{H}_2$ , 0,400 mola  $\text{CO}$  i 0,400 mola  $\text{H}_2\text{O}$ . Odredi množinu  $\text{CO}_2$  kojeg treba dodati u ravnotežnu smjesu, pri stalnoj temperaturi, da se množina  $\text{CO}$  poveća na 0,500 mola.

- 9.3.6.** Za ravnotežu:



pri  $873^\circ\text{C}$  je  $K_c = 0,395 \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajte koncentracije svih sudionika ravnoteže ako unesemo 1,59 g  $\text{NH}_3$  u posudu volumena  $15 \text{ cm}^3$  pri  $873^\circ\text{C}$ .

- 9.3.7.** Za ravnotežu:



pri temperaturi  $73^\circ\text{C}$  nadene su mjerjenje u posudi volumena  $2 \text{ dm}^3$  ove ravnotežne koncentracije:  $c(\text{CO}) = c(\text{Br}_2) = 0,40 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{COBr}_2) = 0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ako se u tu ravnotežnu smjesu, pri istoj temperaturi doda 2 mola  $\text{CO}$ , kolike su ravnotežne koncentracije svih sudionika u novouspostavljenoj ravnoteži?

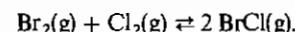
**9.3. Primjeri i zadaci**

- 9.3.8.** Množina od 5 mola  $\text{PCl}_5$  stavi se u posudu volumena  $100 \text{ dm}^3$  pri temperaturi  $250^\circ\text{C}$ . Za ravnotežu:



pri toj temperaturi je  $K_c = 4,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajte: a) Koncentracije svih sudionika u ravnoteži. b) Pri konstantnoj temperaturi dodamo u ravnotežnu smjesu 0,5 mola  $\text{Cl}_2$ . Kolike će biti koncentracije svih sudionika u novouspostavljenoj ravnoteži?

- 9.3.9.** Smjesa od 1 mola  $\text{Cl}_2$  i 1 mola  $\text{Br}_2$  stavi se u posudu volumena  $2 \text{ dm}^3$ . Pri određenoj temperaturi uspostavlja se ravnoteža prikazana reakcijom:

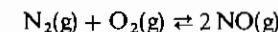


Ravnoteža je postignuta kada je množinski udio potrošenog  $\text{Br}_2$  9,8%. Kolika je koncentracijska konstanta ravnoteže?

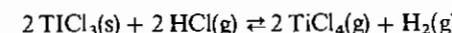
**9.3.10. Konstanta ravnoteže:**

pri temperaturi  $933^\circ\text{C}$  iznosi  $K_c = 33,3 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ako se pri toj temperaturi u zatvorenu posudu volumena  $36,3 \text{ cm}^3$  stavi 1,5 g  $\text{PCl}_5$  i 15 g  $\text{Cl}_2$ , kolike će biti ravnotežne koncentracije svakog od sudionika ravnoteže?

- 9.3.11.** Pri  $2373^\circ\text{C}$  je tlačna konstanta ravnoteže za reakciju:



$K_p = 4,000 \cdot 10^{-4} \text{ kPa}$ . Pri toj temperaturi ravnotežni parcijalni tlak  $\text{NO}$  iznosi  $10,13 \text{ kPa}$ , a ravnotežni parcijalni tlak  $\text{N}_2$  jednak je ravnotežnom parcijalnom tlaku  $\text{O}_2$ . Koliki su ravnotežni parcijalni tlakovi  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ ?

**9.3.12. Za ravnotežu prikazanu reakcijom:**

pri  $943^\circ\text{C}$  ravnotežni tlak  $\text{HCl}$  iznosi  $71,540 \text{ kPa}$ , ravnotežni tlak  $\text{TiCl}_4$   $151,99 \text{ kPa}$ , a ukupni ravnotežni tlak u sistemu je  $426,17 \text{ kPa}$ . a) Kolika je vrijednost  $K_p$ ? b) Koliki mora biti ravnotežni tlak  $\text{H}_2$  da bi ravnotežni tlak  $\text{HCl}$  porastao i postao jednak ravnotežnom tlaku  $\text{TiCl}_4$ ?

- 9.3.13.** Koeficijent razdjeljenja joda između ugljika(IV)-sulfida i vode iznosi 420. Izračunajte masu elementarnog joda koji će se ekstrahirati iz jedne litre vodene otopine u kojoj je koncentracija joda  $1,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , mučenjem s  $100 \text{ mL CS}_2$ .

- 9.3.14.** Koeficijent razdjeljenja mlječne kiseline između kloroformu i vode iznosi 0,0203. Ako se  $50 \text{ cm}^3$  otopine mlječne kiseline u kloroformu, čija je koncentracija  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , mučka s  $50 \text{ cm}^3$  vode, kolika će biti masa ekstrahirane mlječne kiseline?

- 9.3.15.** Konstante disocijacije tclurovodika jesu  $K_1 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-4}$  i  $K_2 = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajte ravnotežne koncentracije  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{HTe}^-$ ,  $\text{Te}^{2-}$  i  $\text{H}^+$  u otopini koja sadrži  $0,100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{Te}$ .

**9.3.16.** Selenatna kiselina,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , pripada vrlo jakim kiselinama pa možemo smatrati da je prvi stupanj disocijacije potpun. Za drugi stupanj disocijacije je  $K_2 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Ako se pomiješa  $0,36 \text{ dm}^3$  otopine kloridne kiseline,  $c_{\text{HCl}} = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,36 \text{ dm}^3$  natrij-selenata,  $c_{\text{Na}_2\text{SeO}_4} = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ , kolike će biti koncentracije  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSeO}_4^-$  i  $\text{SeO}_4^{2-}$  u dobivenoj otopini?

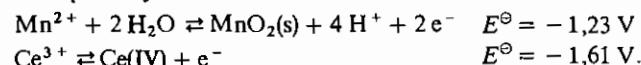
**9.3.17.** Izračunajte pH otopine  $\text{NaClO}$  masenog udjela 10% (gustoća je  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) ako je konstanta kiseline  $K_{\text{HClO}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**9.3.18.** Konstanta disocijacije neke slabe monoprotonske kiseline iznosi  $K_A = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Koliki je pH otopine te kiseline ako je  $c_{\text{HA}} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

**9.3.19.** U  $0,5 \text{ dm}^3$  otopine  $\text{KCN}$  ima  $20 \text{ g}$  otopljenog  $\text{KCN}$ . Koliki je pH te otopine ako je konstanta disocijacije kiseline  $K_{\text{HCN}} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ ?

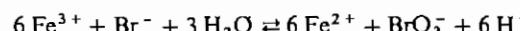
**9.3.20.** Za otopinu soli  $\text{NaX}$  čija je  $c_{\text{NaX}} = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ , vrijednost pH iznosi 8,6. Ako pretpostavimo da je  $\text{HX}$  slaba kiselina, kolika je  $K_A$  te kiseline?

**9.3.21.** Zadana su dva redoks-sistema zajedno s odgovarajućim standardnim elektrodnim potencijalima:

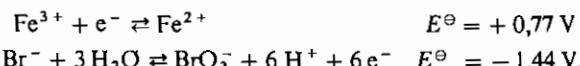


Do kakve će spontane reakcije doći ako se pomiješaju ta dva redoks-sistema? Kolika je konstanta ravnoteže nastale spontane reakcije?

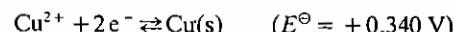
**9.3.22.** Da li je reakcija u kiselim mediju:



spontana ako su standardni elektrodnii potencijali redoks-sistema:



**9.3.23.** Izračunajte elektrodnii potencijal sistema:



ako je  $c(\text{Cu}^{2+}) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**9.3.24.** Uravnotežite sljedeće jednadžbe reakcija, a zatim odredite koja će od njih biti spontana:

- a)  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$
- b)  $\text{Sn}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$
- c)  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- d)  $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- e)  $\text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$ .

Za određivanje spontanosti navedenih reakcija koristite se podacima tablice 9-III.

### 9.3. Primjeri i zadaci

Rješenja:

9.3.1.  $K_e = 9,39 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3$

9.3.2.  $K_e = 0,0224 \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.3.  $c(\text{O}_2) = 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.4. 5,46 mola  $\text{PCl}_5$

9.3.5. 0,525 mola  $\text{CO}_2$

9.3.6.  $c(\text{NH}_3) = 4,99 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{H}_2) = 1,84 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{N}_2) = 0,615 \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.7.  $c(\text{Br}_2) = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{CO}) = 1,17 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{COBr}_2) = 1,03 \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.8. a)  $c(\text{PCl}_5) = c(\text{Cl}_2) = 0,029 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PCl}_5) = 0,021 \text{ mol dm}^{-3}$

b)  $c(\text{PCl}_5) = 0,027 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Cl}_2) = 0,032 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PCl}_5) = 0,023 \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.9.  $K_e = 0,047$

9.3.10.  $c(\text{PCl}_5) = 0,1681 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Cl}_2) = 5,994 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PCl}_5) = 0,0303 \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.11.  $p(\text{N}_2) = 5,065 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{O}_2) = 5,065 \cdot 10^2 \text{ kPa}$

9.3.12. a)  $K_p = 9,1466 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ , b)  $p(\text{H}_2) = 9,1466 \cdot 10^2 \text{ kPa}$

9.3.13. 0,248 g

9.3.14. 2,2 g

9.3.15.  $c(\text{H}_2\text{Te}) = 0,086 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HTe}^-) = c(\text{H}^+) = 0,014 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Te}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.16.  $c(\text{H}^+) = c(\text{SeO}_4^{2-}) = 0,026 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HSeO}_4^-) = 0,074 \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.17.  $\text{pH} = 10,8$

9.3.18.  $\text{pH} = 2,9$

9.3.19.  $\text{pH} = 11,9$

9.3.20.  $K_A = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

9.3.21.  $2 \text{Ce(IV)} + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ce}^{3+} + \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+$ ,  $K^\Theta = 7 \cdot 10^{12}$

9.3.22. Nije.

9.3.23.  $E = 0,243 \text{ V}$

9.3.24. b), d)

## ENERGIJSKE PROMJENE KOD KEMIJSKIH REAKCIJA

### 10.1. TOPLINA KEMIJSKE REAKCIJE

Svaka kemijska tvar, a time i svaki kemijski sistem sadrži u stanovitim uvjetima određenu količinu energije — *unutarnju energiju*,  $U$  — koja je *funkcija stanja* tog sistema. Unutarnja energija uključuje sve moguće oblike energije tog sistema. Ako je sadržaj energije reaktanata veći od sadržaja energije produkata reakcije, tada se prilikom kemijske reakcije osloboda energija. Obratno, ako je sadržaj energije produkata reakcije veći od sadržaja energije reaktanata, prilikom kemijske reakcije apsorbira se energija. Ako je to *toplinska energija*,  $Q$ , kemijske reakcije prilikom kojih se osloboda toplina, tj.  $Q < 0$  (negativna veličina), nazivamo *egzotermnim reakcijama* (grč. ékso = iz, thérmos = vruć). One reakcije prilikom kojih se apsorbira toplina, tj.  $Q > 0$  (pozitivna veličina) nazivamo *endoternim reakcijama* (grč. éndon = unutra). Toplina koja se osloboda ili apsorbira prilikom kemijske reakcije jest *toplina reakcije*.

Prema tome, kod kemijske reakcije dolazi do *promjene unutarnje energije*,  $\Delta U$ , *reakcijskog sistema*. Ako se reakcija izvodi u zatvorenom prostoru, tj. pri konstantnom volumenu, tako da sistem ne vrši nikakav rad, promjena unutarnje energije jednaka je *toplini reakcije*:

$$\Delta U = Q_{(V = \text{konst.})} \quad (10-1)$$

Međutim, ako se reakcija vodi pri konstantnom tlaku (što je najčešći slučaj), onda zbog promjene volumena ( $\Delta V$ ) sistem vrši *rad* ( $W$ ) protiv tlaka okoline, koji je jednak:

$$W = p \Delta V. \quad (10-2)$$

U tom slučaju je promjena unutarnje energije sistema jednaka zbroju oslobođene (ili apsorbirane) topline i izvršenog rada ( $W < 0$ ):

$$\Delta U = Q_{(p = \text{konst.})} - p \Delta V, \quad (10-3)$$

odnosno:

$$\Delta U + p \Delta V = Q_{(p = \text{konst.})}, \quad (10-4)$$

Jednadžba (10-4) predstavlja *prvi zakon (ili stavak) termodinamike* (znanosti o toplini). Vidimo da analogno jednadžbi (10-1) zbroj  $\Delta U + p\Delta V$  predstavlja promjenu određene funkcije stanja sistema, koja je jednaka toplini reakcije pri konstantnom tlaku. Ta se termodinamička funkcija naziva *entalpija* ili *sadržaj topline*,  $H$ . Prema tome je s obzirom na jednadžbu (10-4):

$$\Delta H = Q_{(p = \text{konst.})} \quad (10-5)$$

tj. promjena entalpije sistema jednaka je toplini reakcije pri konstantnom tlaku.

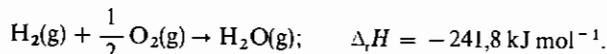
Iz jednadžbe (10-4) i (10-5) slijedi odnos između promjene entalpije ( $\Delta H$ ) i promjene unutarnje energije ( $\Delta U$ ) sustava:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (10-6)$$

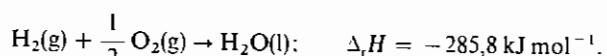
Kako se prilikom endotermne reakcije pri konstantnom tlaku troši dio dovedene topline ( $\Delta H$ ) na izvršeni rad protiv tlaka okoline ( $p\Delta V$ ), a preostali dio na povećanje unutarnje energije ( $\Delta U$ ) sustava.

Kako je toplina reakcije pri konstantnom tlaku (što je najčešći slučaj) razlika sadržaja topline ili entalpija produkata i reaktanata reakcije, to je toplina reakcije pri konstantnom tlaku promjena entalpije reakcijskog sistema, *reakcijska entalpija*,  $\Delta_rH$ . Ako je, dakle, reakcija egzotermna (sistem razvija toplinu), entalpija produkata reakcije niža je od entalpije reaktanata i promjena entalpije  $\Delta_rH$  ima negativan predznak ( $\Delta_rH < 0$ ). Obratno, ako je reakcija endotermna (sistem upija toplinu), entalpija produkata reakcije jest viša nego reaktanata i promjena entalpije  $\Delta_rH$  ima pozitivan predznak ( $\Delta_rH > 0$ ). Kako entalpije kemijskih tvari ovise o temperaturi i tlaku, to se vrijednosti od  $\Delta_rH$  dogovorno daju uz standardne uvjete (298 K, 101 325 Pa i aktivitet 1), pa se *standardna reakcijska entalpija*,  $\Delta_rH^\ominus$ , odnosi na reakciju u kojoj sudjeluju tvari u njihovim standardnim stanjima (v. str. 556). Ako se  $\Delta_rH$  odnosi na reakciju koja teče kod druge temperature nego 298 K ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ), obično se temperatura označava uz simbol kao indeks (npr.  $\Delta_rH_{303}$ ). Naravno, ako je reakcija u jednom smjeru egzotermna, onda je u suprotnom smjeru endotermna i obratno, tj. predznak od  $\Delta_rH$  se mijenja.

Na primjer, kod kemijske reakcije izgaranja vodika, pri čemu nastaje vodena para kod tlaka od 101 325 Pa i  $25^\circ\text{C}$ , oslobađa se količina topline u iznosu od  $241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Tu egzotermnu reakciju možemo prikazati ovom *termokemijskom jednadžbom*:



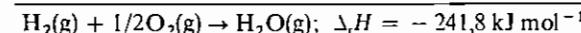
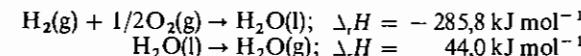
U svakoj termokemijskoj jednadžbi mora biti točno definirano fizičko stanje tvari, jer o njemu ovisi entalpija te tvari. Kod plinova mora biti određen i tlak pod kojim se nalaze. Isto tako mora biti definirana i temperatura. Nastajće li tako reakcijom spajanja vodika i kisika voda pri  $25^\circ\text{C}$  i tlaku od 101 325 Pa, oslobađena je količina topline veća za toplinu kondenzacije vodene pare u vodu ( $44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i iznosi  $285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U ovom slučaju imamo ovu termokemijsku jednadžbu:



## 10.1. Toplina kemijske reakcije

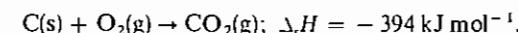
Iz tih termokemijskih jednadžbi izlazi dalje da je rastavljanje vode na vodik i kisik endotermna reakcija pri kojoj se apsorbira  $241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , odnosno  $285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , već prema tome jesmo li pošli od vodene pare ili tekuće vode. Drugim riječima, hoćemo li vodu rastaviti na vodik i kisik, moramo utrošiti količinu energije od  $285,8$ , odnosno  $241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

U ovom primjeru vidjeli smo, a to vrijedi općenito, da toplina reakcije ovisi o početnom i konačnom stanju tvari kemijskog sistema. Međutim, toplina reakcije ne ovisi o putu reakcije, tj. o međustanjima. Tako se, npr., oslobada količina topline od  $241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  kada izgara  $\text{H}_2$  izravno u vodenu paru, kao i onda kada izgaranjem nastane tekuća voda, koja se zatim ispari u vodenu paru:

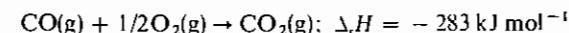


Tu činjenicu otkrio je 1840. ruski kemičar G. H. HESS i ona je poznata kao *Hessov zakon*: prilikom prijelaza nekog kemijskog sistema iz određenog početnog stanja u određeno konačno stanje, oslobođena ili apsorbirana količina topline ne ovisi o putu reakcije, tj. ona je ista bez obzira na to zbiva li se reakcija u jednom stupnju ili u više stupnjeva.

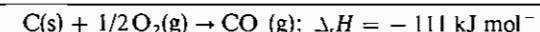
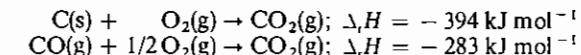
Iz Hessova zakona izlazi važan zaključak da je suma oslobođenih i apsorbiranih količina topline u pojedinačnim stupnjevima reakcije jednak toplini reakcije koja se zbiva izravno. Ovo nam može poslužiti da posredno odredimo topline reakcije koje se ne mogu izravno mjeriti. Tako se, npr., ne može izravno odrediti toplina reakcije oksidacije ugljika u ugljik-monoksid jer uvijek ide oksidacija djelomično i do ugljik-dioksida. No, eksperimentalno možemo odrediti toplinu reakcije oksidacije ugljika u ugljik-dioksid, koja iznosi  $394 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



Isto tako možemo eksperimentalno odrediti i toplinu reakcije oksidacije ugljik-monoksida u ugljik-dioksid, koja iznosi  $283 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



Kako je zbroj topline reakcije oksidacije C u CO i CO u  $\text{CO}_2$  prema Hessovu zakonu jednak toplini reakcije izravne oksidacije C u  $\text{CO}_2$ , onda je očito toplina reakcije oksidacije C u CO jednaka razlici topline reakcije oksidacije C u  $\text{CO}_2$  i CO u  $\text{CO}_2$ , tj.:



Dakle, zbrajanjem i oduzimanjem termokemijskih jednadžbi možemo obavljati razna termokemijska računanja.

Kako postoji vrlo mnogo kemijskih reakcija, bilo bi potrebno u *termokemiji* eksperimentalno odrediti topline reakcije za svaku kemijsku reakciju. No, ipak to nije potrebno ako smo jedanput zauvijek odredili entalpije stvaranja pojedinih tvari. *Entalpija stvaranja* ili *toplina stvaranja* neke tvari,  $\Delta_rH^\ominus$ , jest entalpija reakcije ( $\Delta_rH$ ) u kojoj ona nastaje iz elementarnih tvari u standardnom stanju a

stehiometrijski koeficijent te tvari je 1. Onda je toplina reakcije jednaka razlici entalpija stvaranja produkata i reaktanata reakcije uvezši u obzir koeficijente reakcijske jednadžbe (r za reaktante i p za produkte):

$$\Delta_r H^\ominus = \Sigma p \Delta_r H_{\text{produkta}}^\ominus - \Sigma r \Delta_r H_{\text{reaktanta}}^\ominus \quad (10-7)$$

ili uvezši u obzir stehiometrijske koeficijente:

$$\Delta_r H^\ominus = \Sigma v_i \Delta_r H_i^\ominus, \quad (10-8)$$

gdje oznaka i označuje dotičnu tvar, a za produkte je  $v_i > 0$  i za reaktante je  $v_i < 0$ .

Entalpiju ili toplinu stvaranja tvari (u standardnom stanju) možemo eksperimentalno odrediti ako dogovorno uzmemo da su entalpije stvaranja elementarnih tvari (u najstabilnijem stanju) u standardnom stanju jednake nula. Tako je  $\Delta_r H^\ominus(\text{C(s)}_{\text{grafit}}) = 0$ , dok je  $\Delta_r H^\ominus(\text{C(s)}_{\text{dijamant}}) = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , jer je grafit stabilan allotrop ugljika.

Na primjer, pri stvaranju ugljik-dioksida iz ugljika (grafita) i kisika u standardnom stanju oslobada se količina topline od  $393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Toplina ove reakcije jest toplina stvaranja ili entalpija stvaranja ugljik-dioksida, tj.  $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H_{\text{CO}_2}^\ominus = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  pa možemo napisati termokemijsku jednadžbu:



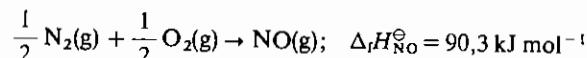
Naime, prema jednadžbi (10-8) jest:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H_{\text{CO}_2}^\ominus - \Delta_r H_{\text{C}}^\ominus - \Delta_r H_{\text{O}_2}^\ominus = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Kako su prema dogovoru  $\Delta_r H_{\text{C}}^\ominus$  i  $\Delta_r H_{\text{O}_2}^\ominus$  jednake nula, to je:

$$\Delta_r H_{\text{CO}_2}^\ominus = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Prilikom stvaranja dušik-monoksida iz dušika i kisika u standardnom stanju veže se količina topline od  $90,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ta toplina reakcije jest toplina ili entalpija stvaranja NO, tj.  $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H_{\text{NO}}^\ominus = 90,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



Naime, prema jednadžbi (10-8) slijedi:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H_{\text{NO}}^\ominus - \frac{1}{2} \Delta_r H_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{1}{2} \Delta_r H_{\text{O}_2}^\ominus = 90,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

pa je:

$$\Delta_r H_{\text{NO}}^\ominus = 90,3 \text{ kJ mol}^{-1},$$

jer su  $\Delta_r H_{\text{N}_2}^\ominus$  i  $\Delta_r H_{\text{O}_2}^\ominus$  dogovorno jednake nula.

Standardne topline stvaranja ili entalpije stvaranja nekih kemijskih spojeva dane su u tablici 10-I.

\*Znakom  $\ominus$  označeno je u cijelom udžbeniku standardno stanje.

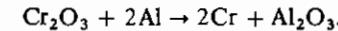
### 10.1. Toplina kemijske reakcije

TABLICA 10-I  
Topline ili entalpije stvaranja nekih kemijskih spojeva

Kemijski spoj	$\Delta_f H^\ominus$ $\text{kJ mol}^{-1}$
CO <sub>2</sub> (dijamant)	- 395,4
CO <sub>2</sub> (grafit)	- 393,5
CO (g)	- 110,5
H <sub>2</sub> O (g)	- 241,8
H <sub>2</sub> O (l)	- 285,8
SO <sub>2</sub> (g)	- 296,8
SO <sub>3</sub> (g)	- 395,7
H <sub>2</sub> S (g)	- 20,6
NH <sub>3</sub> (g)	- 46,1
NO (g)	+ 90,3
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+ 9,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	- 1675,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	- 1128,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	- 824,2
HCl (g)	- 92,3
HCl (aq)	- 167,2
HI (g)	+ 26,5
HI (aq)	- 56,1

Evo nekoliko primjera *termokemijskih računa* na temelju poznatih entalpija stvaranja kemijskih spojeva:

(1) Izračunajmo toplinu reakcije aluminotermijskog postupka dobivanja kroma ako se reakcija zbiva prema kemijskoj jednadžbi:

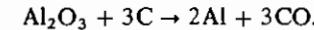


Entalpija stvaranja Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je  $\Delta_f H^\ominus = -1128,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je  $\Delta_f H^\ominus = -1675,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dakle:

$$\Delta_r H^\ominus = -1675,7 \text{ kJ mol}^{-1} - (-1128,4) \text{ kJ mol}^{-1} = -547,3 \text{ kJ mol}^{-1},$$

tj. reakcija je jako egzotermna.

(2) Prilikom elektrolitskog dobivanja aluminija iz aluminij-oksida događa se na elektrodama ova sumarna reakcija:

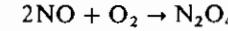


Izračunajmo toplinu reakcije. Kako je entalpija stvaranja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Delta_f H^\ominus = -1675,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a od CO je  $\Delta_f H^\ominus = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , to je toplina reakcije jednaka:

$$\Delta_r H^\ominus = (-3 \cdot 110,5) \text{ kJ mol}^{-1} - (-1675,7) \text{ kJ mol}^{-1} = 1344,2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

tj. reakcija je veoma endotermna.

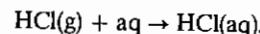
(3) Je li reakcija



egzotermna ili endotermna i kolika je toplina reakcije? Kako je entalpija stvaranja NO  $\Delta_f H^\ominus = 90,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a od N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je  $\Delta_f H^\ominus = 9,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , to je toplina reakcije jednaka:

$\Delta_f H^\ominus = 9,2 \text{ kJ mol}^{-1} - (2 \cdot 90,3) \text{ kJ mol}^{-1} = -171,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  
tj. reakcija je egzotermna.

(4) Je li reakcija otapanja klorovodika u vodi egzotermna ili endotermna i kolika je toplina otapanja klorovodika? Reakciju otapanja HCl u vodi možemo prikazati ovom jednadžbom:

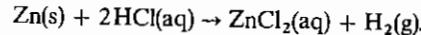


Kako je entalpija stvaranja  $\text{HCl(g)}$  jednaka  $\Delta_f H^\ominus = -92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a od  $\text{HCl(aq)}$  je  $\Delta_f H^\ominus = -167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , toplina otapanja klorovodika u vodi jednaka je:

$$\Delta_f H^\ominus = -167,2 \text{ kJ mol}^{-1} - (-92,3) \text{ kJ mol}^{-1} = -74,9 \text{ kJ mol}^{-1},$$

tj. proces je egzoterman.

(5) Je li reakcija otapanja cinka u vodenoj otopini klorovodika (kloridnoj kiselini) egzoterna ili endoterna i kolika je toplina reakcije ako je entalpija stvaranja od  $\text{HCl(aq)}$   $\Delta_f H^\ominus = -167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a od  $\text{ZnCl}_2(\text{c})$  je  $\Delta_f H^\ominus = -415,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  i molarna toplina otapanja od  $\text{ZnCl}_2(\text{c})$  je  $\Delta H^\ominus = -65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ? Reakciju otapanja cinka u kloridnoj kiselini možemo prikazati ovom jednadžbom:



Da izračunamo toplinu reakcije, moramo znati i entalpiju stvaranja od  $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ . Nju ćemo izračunati iz topline otapanja  $\text{ZnCl}_2(\text{c})$ :

$$\text{ZnCl}_2(\text{c}) + \text{aq} \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}): \quad \Delta_f H^\ominus = -65,7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Odatle je entalpija nastajanja od  $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$  jednaka:

$$\Delta_f H^\ominus = -65,7 \text{ kJ mol}^{-1} + (-415,1) \text{ kJ mol}^{-1} = -480,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Prema tome, toplina reakcije otapanja cinka u kloridnoj kiselini jest:

$$\Delta_f H^\ominus = -480,8 \text{ kJ mol}^{-1} - (-2 \cdot 167,2) \text{ kJ mol}^{-1} = -146,4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

tj. reakcija je prilično egzotermna.

## 10.2. SLOBODNA ENERGIJA KEMIJSKE REAKCIJE

Energija kemijske reakcije koja se oslobađa ili apsorbira kao toplina reakcije  $\Delta_r U$  (pri konstantnom volumenu reakcijskog sistema), odnosno  $\Delta_r H$  (pri konstantnom tlaku), može se uz stanovite uvjete, kao u eksplozivnim motorima i u galvanskim člancima, pretvoriti u rad (pokretanje motora, pokretanje elektromotora). Dio energije koji se može maksimalno pretvoriti u rad nazivamo *slobodnom energijom kemijske reakcije* (*drugi zakon termodinamike*). Onaj pak dio energije koji se manifestira kao toplina, tj. koji je vezan u sistemu kao toplina (za gibanje molekula), inožemo smatrati »vezanom energijom«.

Očito je, dakle, reakcijski rad promjena jedne funkcije stanja koja se naziva *Gibbsova (slobodna) energija* (J. W. GIBBS, američki fizičar) i označuje se sa  $G$ , a njezina promjena sa  $\Delta_r G$ , ako se reakcija vodi pri konstantnom tlaku (normalno se pod tim razumijeva atmosferski tlak), što je najčešći slučaj. Gibbsova energija naziva se još *slobodna entalpija i termodinamički potencijal*.

## 10.2. Slobodna energija kemijske reakcije

Isto tako je i »vezana energija« funkcija stanja reakcijskog sistema. Naime, što je temperatura sistema viša, to je gibanje molekula (jedinki) sistema veće. Što je pak veća mogućnost gibanja molekula, to je veći nered molekula u sistemu. Mjera za nered molekula jest funkcija stanja sistema koja se naziva *entropija* i označuje se sa  $S$  a njezina promjena sa  $\Delta S$ . Prema tome je »vezana energija« proporcionalna temperaturi i entropiji, tj. jednaka je umnošku temperature i entropije,  $TS$ , a njezina je promjena  $T\Delta S$ . Odnosi li se ta promjena entropije na reakciju pri konstantnom tlaku,  $\Delta_r S_p$  je *reakcijska entropija* pri konstantnom tlaku, koju ćemo dalje jednostavno označavati sa  $\Delta S$ .

Možemo dakle, zaključiti da je promjena entalpije (toplina reakcije pri konstantnom tlaku) jednaka promjeni Gibbsove energije i promjeni vezane energije, tj. umnošku temperature i promjene entropije:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S \quad (10-9)$$

**10.2.1. Spontanost toka kemijske reakcije.** S molekulsko-kinetičkog gledišta entropija nekog sistema mjeru je nereda molekula tog sistema. Na taj način je entropija funkcija stanja sistema analogno tlaku (koji je posljedica sudara molekula sa stijenkama posude), temperaturi (koja predstavlja prosječnu kinetičku energiju molekula) i volumenu. Promatramo li stanje eijelog sistema, a to jedino i možemo, onda to makroskopsko stanje predočava zapravo mnoštvo mikroskopskih stanja svake pojedine molekule, atoma, elektrona i jezgre tog makroskopskog sistema. Imamo li, npr., sistem od svega 4 molekule (recimo iste energije, tako da energijsko stanje ne daje prednost nekom određenom rasporedu molekula), može postojati ukupno 16 mogućnosti njihova međusobnog smještaja, tj. 16 mogućih stanja, kako je prikazano na sl. 10.1. Svako od tih stanja može se pojaviti s određenom vjerojatnosti. Imamo li sada u nekom zatvorenom prostoru 1 mol molekula, tj. broj molekula reda veličine  $10^{23}$ , broj mogućih stanja izvanredno jako poraste. Zato se izvanredno jako smanjuje vjerojatnost da se nade dovoljna razlika u smještaju molekula. Znači, da se kod velikog broja prisutnih molekula one ravnomjerno raspodijele u zatvorenom prostoru. Drugim riječima, nijedno mikroskopsko stanje sistema nije vjerojatnije od drugog, tj. više mikroskopskih stanja odgovara simetričnoj raspodjeli molekula po prostoru. Uostalom, iz sl. 10.1. vidi se da je najvjerojatnije stanje s jednakom raspodjelom molekula u cijelom prostoru koji im stoji na raspolaganju.

Prema tome, svaki molekulski sistem spontano nastoji postići *stanje najvećeg nereda* molekula, jer je to stanje najvjerojatnije. Stavimo li, dakle, u dodir dva plina, njihove se molekule spontano međusobno pomiješaju, tj. spontano prelaze u stanje najvećeg nereda. Međutim, suprotan proces sređivanja molekula, tj. odjeljivanja molekula jednog plina od drugog, nikada nije spontan. To je razlog zbog čega čvrsto i tekuće stanje (stanja velikog reda molekula) spontano prelaze u plinovito stanje, tj. stanje najvećega mogućeg nereda molekula. Zbog toga čvrste tvari u dodiru s otapalom spontano prelaze u otopinu (otapaju se), jer time povećavaju broj mogućih mikroskopskih stanja, kako je slikovito prikazano na sl. 10.2.

Austrijski fizičar L. BOLTZMANN prvi je teoretski našao da je nered nekog mogućeg mikroskopskog stanja razmjeran logaritmu vjerojatnosti ( $P$ ) njezina pojavljivanja:

$$\text{nored} = \text{konstanta} \cdot \ln P. \quad (10-10)$$

broj mogućih stanja	moguća stanja	vjerojatnost pojavljuvanja
1		6,25%
1		6,25%
4	   	25,00%
2	 	12,50%
2	 	12,50%
2	 	12,50%
1	 	6,25%
1		6,25%
<hr/>		100,00%

Sl. 10.1. Mogućnosti raspodjele (moguća stanja) dviju molekula  $O_2$  i dviju molekula  $N_2$  unutar dva prostora koji su u međusobnoj vezi

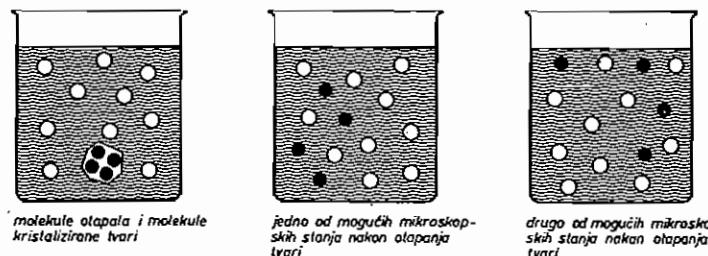
Vjerojatnost pojavljuvanja stanja je nadalje, prema Plancku, proporcionalna broju kvantnih stanja ili raznolikosti sistema ili tzv. termodinamičkoj vjerojatnosti stanja ( $W$ ). Kako je mjera nereda sistema njegova entropija ( $S$ ), to iz jednadžbe (10-10) izlazi *Boltzmannova jednadžba za entropiju*:

$$S = k_B \ln W + C \quad (10-11)$$

ili

$$S = 2,30 k_B \log W + C, \quad (10-12)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $C$  je također konstanta, a  $W$  je termodinamička vjerojatnost stanja. Sam pojam entropije (grč. entrépō = obraćam, tj. entropija određuje vezanu energiju sistema koja se ne da pretvoriti u rad) uveo je njemački fizičar R. CLAUSIUS. Jednadžba (10-11) nam kaže da je entropija nekog sistema logaritamska funkcija vjerojatnosti njegova pojavljuvanja.



Sl. 10.2. Slikoviti prikaz mogućih mikroskopskih stanja kod otapanja čvrste tvari

Dakle, ako je velika vjerojatnost  $W$  da neki sistem ima određeni raspored njegova je entropija relativno velika. Boltzmannova konstanta  $k_B$  jednaka je odnosu između plinske konstante ( $R$ ) i Avogadrove konstante ( $L$ ):

$$k_B = \frac{R}{L}. \quad (10-13)$$

Odatle izlazi da je *Boltzmannova konstanta* jednaka:

$$k_B = \frac{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

odnosno točna je vrijednost  $(1,380662 \pm 0,000044) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . Kako logaritam nema jedinice, a konstanta  $C$  je prema Plancku jednaka nuli, onda iz jednadžbe (10-11) izlazi da jedinicu entropije određuje jedinica Boltzmannove konstante, tj.  $\text{J K}^{-1}$ .

Prema tome, Boltzmannovu jednadžbu možemo pisati u ovom obliku:

$$S = k_B \ln W \quad (10-14)$$

ili:

$$S = 2,30 k_B \log W.$$

Ako se radi o broju molekula reda veličine  $10^{23}$ , onda je  $W$  izvanredno velik broj. Taj broj i entropija mogu se izračunati metodama statističke mehanike.

Iz svega što smo do sada kazali izlazi da za vrijeme spontanog miješanja molekula dvaju plinova koji su u međusobnom dodiru entropija sistema raste. Znači da je za vrijeme spontanog miješanja molekula promjena entropije,  $\Delta S$ , pozitivna. Kada je postignuto potpuno miješanje, tj. stanje najvećeg nereda molekula, tada je entropija postigla maksimum. Međutim, u tom stanju više nema spontane promjene entropije, tj.  $\Delta S = 0$ . Kako je takvo stanje zapravo stanje ravnoteže, to je u ravnotežnom stanju  $\Delta S = 0$ . Vidimo dakle, da je kod spontane promjene sistema  $\Delta S$  pozitivna, u ravnoteži postaje jednaka nuli i nikada ne postane negativna. Znači da  $\Delta S$  postaje negativna samo u slučaju nes spontanog procesa sređivanja, odnosno odvajanja molekula iz njihove mješavine.

Naglasili smo da se atomi spontano međusobno spajaju, jer na taj način postižu stanje niže energije – potencijalne energije. Drugim riječima, atomi i molekule spontano međusobno reagiraju, odnosno kemijska reakcija se spontano odvija u onom smjeru u kome opada potencijalna energija sistema. Iz ovoga kao i

iz onog što smo kazali o entropiji sistema možemo zaključiti da kemijski sistem spontano nastoji postići stanje najniže moguće slobodne energije i najvišu entropiju koja odgovara toj energiji sistema. Međutim, iako je tako kod mnogih spontanih promjena (reakcija) u prirodi, ipak to nije nužan uvjet, jer postoje u prirodi i spontane promjene kod kojih se ne oslobada, već veže energija. Najjednostavniji je primjer spontani prijelaz čvrstog i tekućeg stanja tvari u plinovito.

Zasluga je VANT HOFFA što je pokazao da promjena slobodne energije, odnosno Gibbsove energije ( $\Delta_r G$ ) određuje smjer kemijske reakcije. Same od sebe zbivaju se samo one kemijske reakcije kod kojih se smanjuje Gibbsova energija tj. kod kojih je Gibbsova energija reaktanata veća od Gibbsove energije produkata reakcije. Drugim riječima, kemijska reakcija zbiva se sama od sebe ako se smanjuje Gibbsova energija sistema, tj. ako  $\Delta_r G$  ima negativan predznak. Je li onda takva kemijska reakcija egzotermna ( $\Delta_r H$  ima negativan predznak) ili endotermna ( $\Delta_r H$  ima pozitivan predznak), ovisi o veličini i predznaku vezane energije ( $T\Delta_r S$ ). Iz jednadžbe (10-9), naime, izlazi da je promjena Gibbsove energije sistema jednaka:

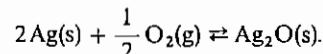
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S, \quad (10-15)$$

odnosno:

$$-\Delta_r G = T\Delta_r S - \Delta_r H.$$

To jest, pri niskim temperaturama, kada je vrijednost  $T\Delta_r S$  mala, predznak od  $\Delta_r G$ , a time i smjer reakcije određuje  $\Delta_r H$ . Dakle,  $\Delta_r G$  će biti negativna kada je  $\Delta_r H$  dovoljno negativna.

Uzmimo kao primjer reakciju oksidacije srebra:



Njezina standardna promjena entalpije, tj. entalpija stvaranja  $\text{Ag}_2\text{O}$  je  $\Delta_r H^\ominus = -31050 \text{ J mol}^{-1}$ . Standardna promjena entropije ove reakcije ili entropija nastajanja  $\text{Ag}_2\text{O}$  jest  $\Delta_r S^\ominus = -66,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Negativna vrijednost promjene entropije je razumljiva jer  $\text{O}_2$  iz plinskog stanja (stanje velikog nereda) prelazi u kristalnu rešetku  $\text{Ag}_2\text{O}$  (stanje velikog reda). Odатле je standardna promjena molarne Gibbsove energije ove reakcije pri  $25^\circ\text{C}$  ( $\approx 298 \text{ K}$ ):

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = (-31050 \text{ J mol}^{-1}) - 298 \text{ K} (-66,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \\ = -11210 \text{ J mol}^{-1},$$

tj. reakcija se spontano odvija u smjeru stvaranja  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Međutim, pri  $300^\circ\text{C}$  ( $\approx 573 \text{ K}$ ) je približno (jer  $\Delta_r H$  i  $\Delta_r S$  ovise o temperaturi):

$$\Delta_r G^\ominus = (-31050 \text{ J mol}^{-1}) - 573 \text{ K} (-66,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \\ = -7112 \text{ J mol}^{-1},$$

tj. reakcija se spontano odvija u suprotnom smjeru — u smjeru raspada  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Znači da se pri dovoljno niskim temperaturama spontano zbivaju egzotermne reakcije. Obratno, pri visokim temperaturama vrijednost  $T\Delta_r S$  je velika, pa ona određuje smjer reakcije. Znači, pri visokoj temperaturi usprkos

## 10.2. Slobodna energija kemijske reakcije

pozitivnoj  $\Delta_r H$  je  $\Delta_r G$  negativna, to tim više što je temperatura viša. Dakle, pri visokim temperaturama mogu se spontano zbivati i endotermne reakcije.

Endotermna reakcija može se spontano zbivati i pri niskim temperaturama ako je  $\Delta_r S$  velika, pa povoljna  $T\Delta_r S$  kompenzira nepovoljnu  $\Delta_r H$ . To je slučaj spontane reakcije otapanja većine soli (prijelaz kristala iz maksimalno sredenog stanja u otopinu, tj. stanje velikog nereda). Konačno, reakcija se može spontano zbivati i ako je  $\Delta_r S$  negativna. No, u takvom slučaju mora imati  $\Delta_r H$  veću negativnu vrijednost od  $T\Delta_r S$ , tako da povoljna  $\Delta_r H$  kompenzira nepovoljnu  $T\Delta_r S$ . Na primjer, standardna entalpija stvaranja  $\text{H}_2\text{O(l)}$  jest  $\Delta_r H^\ominus = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a standardna entropija  $\Delta_r S^\ominus = -0,163 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Odatile je standardna Gibbsova energija stvaranja  $\text{H}_2\text{O(l)}$  jednaka:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}) - 298 \text{ K} (-0,163 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \\ = -237,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dakle, reakcija



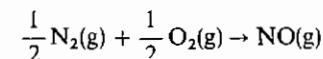
zbiva se spontano. Međutim, iako se ta reakcija događa spontano, njegina brzina je pri toj temperaturi ( $298 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$ ) izvanredno malena zbog velike energije aktiviranja (v. str. 412). Prema tomu,  $\Delta_r G$  nam govori samo o smjeru spontanog odvijanja reakcije, ali nam ništa ne kaže o brzini te reakcije.

Iz jednadžbe (10-15) izlazi:

$$\Delta_r S = (\Delta_r H - \Delta_r G)/T. \quad (10-16)$$

Drugim riječima, relativni porast entropije ( $\Delta_r S$ ) to je veći što je niža temperatura sistema. To je razumljivo, jer što je niža temperatura sistema, to je stupanj nereda sistema manji, pa je prijelaz u stanje većeg nereda relativno veći.

Pri apsolutnoj nuli u savršenom kristalu svaki atom ima određeni položaj u kristalnoj rešetki i osim toga ima najnižu energiju. Prema tomu, pri apsolutnoj nuli savršeni kristal svake elementarne tvari ili kemijskog spoja samo je jedno moguće mikroskopsko stanje savršenog reda i entropija tog stanja jednaka je nuli (treći zakon termodinamike). Ta činjenica omogućuje da se svakoj elementarnoj tvari ili kemijskom spoju pripše apsolutna entropija pri bilo kojoj temperaturi. Obično se nalaze u tablicama standardne molarne entropije (pri  $298 \text{ K}$ ) i označuju se sa  $S^\ominus$ . Iz standardnih molarnih entropija lako izračunamo standardne entropije reakcija ( $\Delta_r S^\ominus$ ). Na primjer, standardne molarne entropije od  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{NO}$  jesu:  $S_{\text{N}_2}^\ominus = 191 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S_{\text{O}_2}^\ominus = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S_{\text{NO}}^\ominus = 210 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Iz tih vrijednosti izlazi da je standardna promjena entropije reakcije



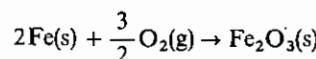
jednaka (analognog jednadžbi (10-7) ili (10-8)):

$$\Delta_r S^\ominus = \sum p S_{\text{produk.}}^\ominus - \sum r S_{\text{reakt.}}^\ominus \quad (10-17)$$

odnosno:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= S_{\text{NO}}^\ominus - \left( \frac{1}{2} S_{\text{N}_2}^\ominus + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^\ominus \right) = \\ &= (210 - 96 - 102) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \\ &= 12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Vidimo da je promjena entropije,  $\Delta_r S^\ominus$ , u ovom slučaju vrlo malena, jer reaktanti i produkti reakcije imaju sličnu strukturu. Međutim, pri reakciji



standardna je promjena entropije:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\ominus - \left( 2S_{\text{Fe}}^\ominus + \frac{3}{2} S_{\text{O}_2}^\ominus \right) = \\ &= \left| 87 - (2 \cdot 27) - \left( \frac{3}{2} \cdot 205 \right) \right| \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \\ &= -275 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

To veliko sniženje entropije uzrokovano je vezanjem O<sub>2</sub> iz plinskog stanja u neredu u kristalnu rešetku velikog reda.

**10.2.2. Gibbsova energija i konstanta ravnoteže.** Imamo li otopinu određene koncentracije, odnosno aktiviteta, ona sadrži određeni broj molekula otopljene tvari u određenom volumenu otopine. Taj sistem ima određeni stupanj nereda, odnosno određenu entropiju. Razrijedimo li tu otopinu otapalom, nalazi se isti broj molekula otopljenih tvari, ali u većem volumenu otopine. Očito da se razrjeđenjem, tj. promjenom aktiviteta (koncentracije) promjenio stupanj nereda sistema, odnosno njegova entropija. Prema jednadžbi (10-14) entropija početnog stanja jednaka je:

$$S_{\text{početno}} = k_B \ln W_{\text{početno}}$$

a nakon završenog razrjeđivanja entropija konačnog stanja jednaka je:

$$S_{\text{konačno}} = k_B \ln W_{\text{konačno}}$$

Promjena entropije zbog promjene aktiviteta jest dakle:

$$\Delta S = S_{\text{konačno}} - S_{\text{početno}} = k_B \ln \frac{W_{\text{konačno}}}{W_{\text{početno}}} \quad (10-18)$$

Drugim riječima, entropija ovisi o aktivitetu. Kako je kod plinskih sistema tlak proporcionalan aktivitetu, to entropija ovisi o tlaku. Kako, nadalje, kod idealnih otopina i plinskih smjesa  $\Delta H$  ne ovisi o aktivitetu i tlaku, to na temelju jednadžbe (10-15) možemo zaključiti da  $\Delta G$  ovisi o aktivitetu i tlaku, jer o njima ovisi entropija.

U jednadžbi (10-18) S je apsolutna entropija otopine. Analogno možemo zaključiti da vrijedi i ova jednadžba:

$$\Delta G = G_{\text{konačno}} - G_{\text{početno}} \quad (10-19)$$

gdje je G Gibbsova energija. Uvezši u obzir odnos (10-15), mora vrijediti i ovaj odnos:

$$G = H - TS. \quad (10-20)$$

Kako S ovisi o aktivitetu (i tlaku), mora ovisiti o aktivitetu i G. S obzirom na jednadžbu (10-14) i (10-18) možemo zaključiti da je G logaritmička funkcija aktiviteta (a) i da vrijedi jednadžba:

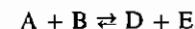
$$G = G^\ominus + RT \ln a, \quad (10-21)$$

odnosno

$$G = G^\ominus + 2,30 RT \log a,$$

gdje je  $G^\ominus$  standardna molarna Gibbsova energija.

Uzmimo općenito reverzibilnu kemijsku reakciju, u kojoj iz reaktanata A i B nastaju produkti D i E:



Za svaku od tih tvari koje sudjeluju u reakciji vrijedi s obzirom na jednadžbu (10-21):

$$G_A = G_A^\ominus + RT \ln a_A$$

$$G_B = G_B^\ominus + RT \ln a_B$$

$$G_D = G_D^\ominus + RT \ln a_D$$

$$G_E = G_E^\ominus + RT \ln a_E$$

S obzirom na jednadžbu (10-19) imamo nadalje:

$$\Delta_r G = (G_D + G_E) - (G_A + G_B)$$

pa je

$$\Delta_r G = (G_D^\ominus + G_E^\ominus) - (G_A^\ominus + G_B^\ominus) + RT [(\ln a_D + \ln a_E) - (\ln a_A + \ln a_B)].$$

Kako je

$$(G_D^\ominus + G_E^\ominus) - (G_A^\ominus + G_B^\ominus) = \Delta_r G^\ominus$$

to je

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B}. \quad (10-22)$$

Kad je postignuto ravnotežno stanje reakcije, onda je (v. str. 481 i 517):

$$\Delta_r G = 0$$

i

$$\frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B} = K^\ominus$$

pa je prema jednadžbi (10-22)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (10-23)$$

ili

$$\Delta_r G^\ominus = -2,30 RT \log K^\ominus.$$

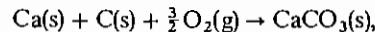
Zbog toga možemo pomoći jednadžbe (10-23) izračunati  $\Delta_r G^\ominus$  ako je eksperimentalno određena  $K^\ominus$ , odnosno standardnu konstantu ravnoteže ako je iz eksperimentalnih podataka poznata  $\Delta_r G^\ominus$  (odnosno  $\Delta_r H^\ominus$  i  $\Delta_r S^\ominus$ ).

### 10.3. PRIMJERI I ZADACI

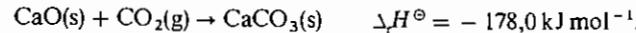
Na ovom mjestu prikazana je, na jednom primjeru, nešto proširena primjena Hessova zakona.

#### Primjer 1.

Izračunajte entalpiju stvaranja  $\text{CaCO}_3$  od elemenata:

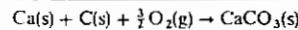
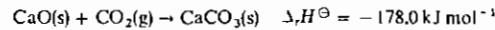


polazeći od ovih podataka:



**Rješenje:**

Pri rješavanju zadataka ovakvog tipa, najbolje je zadane jednadžbe napisati tako da se njihovim zbrajanjem dobije tražena jednadžba. Pri tome se, dakako, zbrajaju i odgovarajuće  $\Delta H^\ominus$  zajedno s predznakom. Dakle:

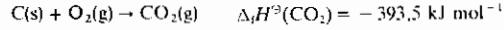
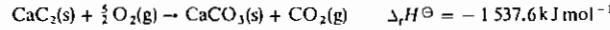
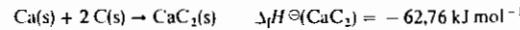


Prema tome:



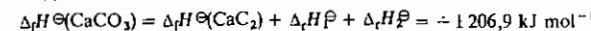
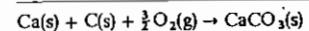
$$\Delta_f H^\ominus(\text{CaCO}_3) = (-635,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-178,0 \text{ kJ mol}^{-1}) = 1207,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Prema Hessovu zakonu ne mora samo zadavaća serija reakcija dovesti do tražene reakcije. Postoje i druge serije reakcija koje nas dovode do istog rezultata. Evo jedne od takvih mogućnosti:



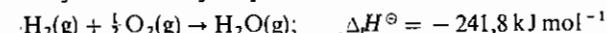
Treću od navedenih jednadžbi (stvaranje  $\text{CO}_2$ ) treba okrenuti da bismo zbrajanjem dobili traženu jednadžbu. Pri tome, dakako, treba promijeniti i predznak odgovarajuće  $\Delta_f H^\ominus$ . Dakle:

### 10.3. Primjeri i zadaci



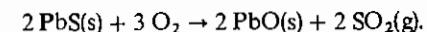
#### Zadaci

##### 10.3.1. Zadana je termokemijska jednadžba:

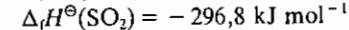
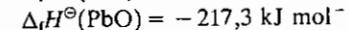
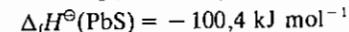


Koliko će se topline osloboditi ako je masa vodika koji izgara 4,536 kg?

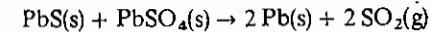
##### 10.3.2. Izračunajte entalpiju reakcije:



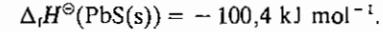
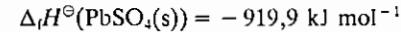
Zadane su ove entalpije stvaranja:



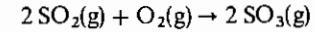
##### 10.3.3. Izračunajte $\Delta_f H^\ominus$ za reakciju:



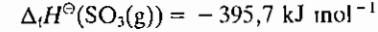
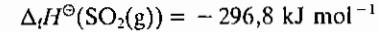
ako je zadano:



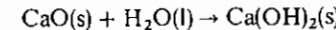
##### 10.3.4. Izračunajte $\Delta_f H^\ominus$ za reakciju:



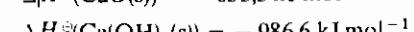
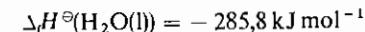
ako je zadano:



##### 10.3.5. Izračunajte $\Delta_f H^\ominus$ za reakciju:



polazeći od ovih podataka:

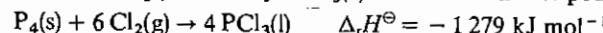


**10.3.6.** Izračunajte entalpiju reakcije:

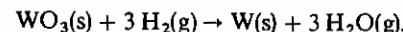


ako je entalpija izgaranje  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ ,  $\Delta_f H^\ominus = -2820 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a entalpija izgaranja  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ,  $\Delta_f H^\ominus = -1386 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oba slučaja proizvodi izgaranja su  $\text{CO}_2(\text{g})$  i  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

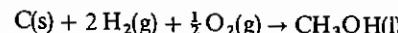
**10.3.7.** Izračunajte molarnu entalpiju stvaranja  $\text{PCl}_5(\text{s})$  ako su zadani ovi podaci:



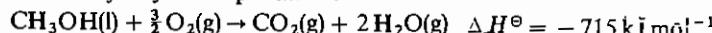
**10.3.8.** Entalpija stvaranja  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  je  $\Delta_f H^\ominus = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a entalpija stvaranja  $\text{WO}_3(\text{s})$  je  $\Delta_f H^\ominus = -840,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Izračunajte  $\Delta_f H^\ominus$  za reakciju:



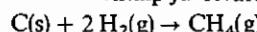
**10.3.9.** Izračunajte molarnu entalpiju stvaranja  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ :



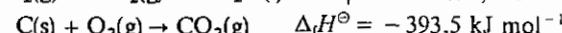
na temelju sljedećih podataka:



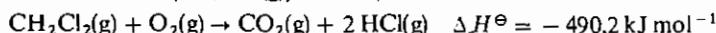
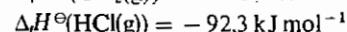
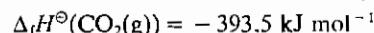
**10.3.10.** Izračunajte molarnu entalpiju stvaranja metana ( $\text{CH}_4$ ),  $\Delta_f H$  ( $\text{CH}_4$ ):



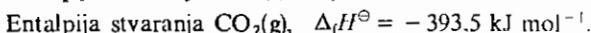
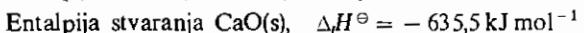
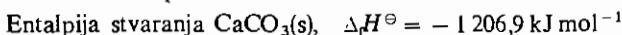
na temelju ovih podataka:



**10.3.11.** Izračunajte  $\Delta_f H^\ominus$  za  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  prema ovim podacima:



**10.3.12.** Zadani su ovi podaci:

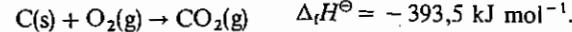
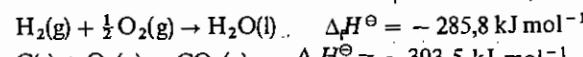
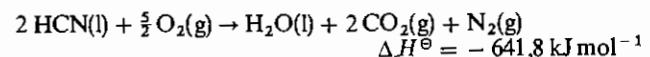


Izračunajte  $\Delta_f H^\ominus$  za reakciju:



**10.3. Primjeri i zadaci**

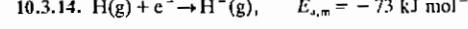
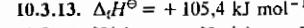
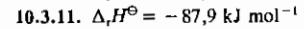
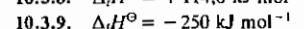
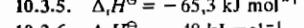
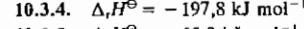
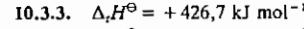
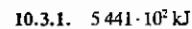
**10.3.13.** Izračunajte molarnu entalpiju stvaranja  $\text{HCN}(\text{l})$  prema sljedećim podacima:



**10.3.14.** Izračunajte vrijednost za marni elektronski afinitet vodika na temelju sljedećih podataka (zaokružene vrijednosti):

	$\Delta H^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{K}(\text{s}) \rightarrow \text{K}(\text{g})$	+ 90
$\text{K}(\text{g}) \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+ 419
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g})$	+ 218
$\text{H}^-(\text{g}) + \text{K}^+(\text{g}) \rightarrow \text{KH}(\text{s})$	- 713
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{K}(\text{s}) \rightarrow \text{KH}(\text{s})$	- 59

*Rješenja:*



## KOLOIDNO-DISPERZNI SUSTAVI

### 11.1. KOLOIDNE OTOPINE

Razlikujemo homogene i heterogene tvari. Heterogene tvari su smjese homogenih tvari, a homogene tvari su ili čiste tvari ili homogene smjese, odnosno otopine. Prema tome, postoje homogene i heterogene smjese. Heterogene smjese sastoje se od više faza, a homogene smjese ili otopine sastoje se od jedne faze. Pod *fazom* razumijevamo homogeni dio nekog sustava koji je odijeljen od ostalih dijelova sustava fizičkom granicom. Ako je jedna (ili više) faza fino razdijeljena u drugoj fazi, nazivamo takav sustav *disperznim sustavom*. Faza koja je fino razdijeljena jest *disperzna faza*, a faza u kojoj se nalazi disperzna faza jest *disperzno sredstvo*. I disperzna faza i disperzno sredstvo mogu biti čvrsti, tekući i plinoviti.

Prema stupnju razdjeljenja ili *stupnju disperzije* disperzne faze razlikujemo ove disperzne sisteme:

Sustav	Veličina čestice disperzne faze
grubo-disperzni	$> 10^2$ nm
koloidno-disperzni	$1 - 10^2$ nm
molekulsko-disperzni	< 1 nm

Kako je molekulsko-disperzni sustav homogena ili otopina, to vidimo da je razlika između homogene i heterogene smjese, tj. između molekulsko-disperznog i grubo-disperznog sustava, samo u stupnju disperzije. Drugim riječima, između molekulsko-disperznog i grubo-disperznog sustava postoji kontinuiran prijelaz. Podjela na tri disperzna sustava ipak je potrebna, jer ta tri disperzna sustava imaju zbog različitog stupnja disperzije disperzne faze različita svojstva. Svojstva grubo-disperznih i molekulsko-disperznih sustava već smo razmotrili. Zato ćemo se pozabaviti posebnim osobinama koloidno-disperznih sustava.

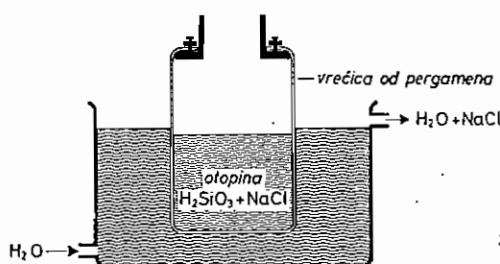
Već prema vrsti disperzne faze i disperznog sredstva postoje kombinacije koloidno-disperznih sustava prikazane u tablici 11-1.

TABLICA II-I  
Koloidno-disperzni sustavi

Disperzna faza	Disperzno sredstvo	Primjer
plinovita	{ plin tekućina čvrsto	nemoguće pjeña zrak u poroznim mineralima
tekuća	{ plin tekućina čvrsto	magla emulzija voda u maslacu
čvrsta	{ plin tekućina čvrsto	dim koloidno zlato u vodi natrij u NaCl modre boje

Najčešći koloidno-disperzni sustav jest onaj kod kojeg je voda disperzno sredstvo i naziva se *koloidnom otopinom* ili *solom*. Dakle, veličina čestica disperzne faze koloidne otopine jest  $1-10^2$  nm. Zbog toga čestice ovih dimenzija nazivamo *koloidnim česticama*.

Koloidne otopine otkrio je sredinom prošlog stoljeća engleski kemičar TH. GRAHAM. On je opazio da neke tvari, kao tutkalo, želatina, bjelanjak, škrob, tanin, silikatna kiselina i druge, mnogo polaganije difundiraju u otopini nego npr. šećer i većina kiselina, baza i soli. Osim toga Graham je našao da te tvari, za razliku od ovih drugih, ne prolaze kroz opne vrlo finih pora, kakva je, npr. opna od pergamenta. Naime, ulije li se u vrećicu od pergamenta, npr., otopina silikatne kiseline i natrij-klorida (dobivena zakiseljenjem otopine



Sl. II-1. Shematski prikaz dijalizatora

natrij-silikata kloridnom kiselinom) i vrećica se zatim stavi u posudu s tekućom vodom (v. sl. II-1), ubrzo će zaostati u vrećici samo čista otopina silikatne kiseline. Takvo odvajanje tvari pomoću opni vrlo finih pora nazvao je Graham *dijalizom* a sam aparat *dijalizatorom*. U navedenom primjeru kažemo da je natrij-klorid dijalizirao kroz pergamentnu opnu u vodu, a silikatna kiselina ne dijalizira.

Graham je nadalje opazio da se te dvije vrste tvari razlikuju i po tome što prve ne kristaliziraju, a druge redovito kristaliziraju. Zbog toga je predložio da se tvari koje polagano difundiraju, ne dijaliziraju i ne kristaliziraju nazovu *koloidi* (prema grčkoj riječi *kólla* = tutkalo), a tvari koje kristaliziraju *kristalidi*. Iako danas znamo da nije osnovno obilježje koloida da nemaju kristalnu strukturu, već samo imaju odgovarajući stupanj disperzije, ipak se naziv koloid

### II.1. Koloidne otopine

zadržao za sve čestice dimenzija  $1-10^2$  nm, odnosno za tvari velike molekulske mase (v. dalje). Tako se neki koloidi sastoje od točno definiranih molekula, tj. određenog oblika i konstantne molekulske mase, a kristalna struktura im je potvrđena ispitivanjem s rendgenskim zrakama (npr., bjelanjak jajeta ima relativnu molekulsku masu 43 000).

Daljnje je važno svojstvo koloidnih otopina, po kojem se razlikuju od pravih otopina, da pokazuju *Faraday-Tyndallov efekt*, tj. koloidne čestice rasipaju zraku svjetlosti u svim smjerovima. Zbog toga se zraka svjetlosti, koja prolazi kroz koloidnu otopinu, vidi kao difuzna svjetlost ako je promatrano sa strane. Jakim mikroskopom vidi se rasipana svjetlost od svake pojedine koloidne čestice kao svjetla mrljica (načelo *ultramikroskopa*).

Kako je stupanj razdjeljenja disperzne faze u koloidnoj otopini mnogo manji nego u pravoj otopini, to je i broj čestica kod iste mase tvari mnogo manji u koloidnoj otopini nego u pravoj otopini. Drugim riječima, koncentracija koloidnih otopina i onda je vrlo malena kada su takve koloidne otopine i vrlo koncentrirane. Zbog toga su i svojstva koja su u vezi s koncentracijom kod koloidnih otopina mnogo manje izražena nego kod pravih otopina. Zato koloidne otopine pokazuju vrlo malen osmotski tlak kao i vrlo maleno povišenje vrelišta i sniženje ledišta. To pak odgovara vrlo velikim relativnim molekulskim masama koloida (jer je relativna molekulска masa obrnuto proporcionalna tim veličinama) koje se kreću u redu veličine  $10^4-10^6$ .

Površina određene mase tvari vrlo naglo raste sa stupnjem disperzije, kako se to vidi iz podataka u tablici II-II. Kao što smo već spomenuli (v. str. 51), sve čvrste i tekuće tvari posjeduju *površinsku energiju* koja potječe od privlačenja između molekula u unutrašnjosti tvari i na njezinu površini. Površinska energija mjerena u  $J/m^2$  brojčano je jednaka napetosti površine mjerene u  $N/m$  (jer je  $J = N \cdot m$ ). Pomnožimo li, dakle, napetost površine s njezinom površinom izraženom u  $m^2$ , dobijemo površinsku energiju te tvari ( $N \cdot m^{-1} \cdot m^2 = N \cdot m = J$ ). Uzmemo li da je napetost površine reda veličine  $10^{-1} N/m$ , onda iz tablice II-II izlazi da je površinska energija tvari koja je iz kugle radijusa  $10^{-2} m$  razdijeljena na kuglice radijusa  $10^{-9} m$ , reda veličine  $10^3 J (= 10^{-1} N/m \cdot 10^4 m^2 = = 10^3 Nm = 10^3 J)$ . Dakle, koloidno-disperzni sustav sadrži prilično veliku površinsku energiju.

TABLICA II-II  
Stupanj razdjeljenja i ukupna površina čestica

Radius kuglaste čestice ( $r$ ) m	Broj čestica ( $N$ ) iste mase	Ukupna površina čestica (= $N \cdot 4 \pi r^2$ ) $m^2$
$10^{-2}$	1.	$1,257 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3}$	$10^3$	$1,257 \cdot 10^{-1}$
$10^{-6}$	$10^{12}$	$1,257 \cdot 10^2$
$10^{-9}$	$10^{21}$	$1,257 \cdot 10^4$

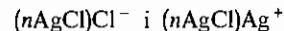
Zbog toga bismo očekivali da su koloidne otopine nestabilne i da teže da predu oslobađanjem površinske energije u stabilnije stanje s manjom površinom, tj. koloidne čestice morale bi se skupljati, koagulirati u sve veće čestice. Međutim, koloidne otopine su stabilne, što znači da je spontano koaguliranje koloidnih čestica zaprijećeno protusilama, od kojih su najvažniji električni

naboj i ovoj molekula vode (ili kojeg drugog otapala) oko koloidnih čestica. Baš zbog ta dva različita stabilizirajuća utjecaja razlikujemo i dvije vrste koloida: *hidrofobni koloidi*, koji se ne obavijaju molekulama vode, i *hidrofilni koloidi*, koji su obavijeni molekulama vode (ili općenitije s obzirom na bilo kakvo otapalo: *liofojni* i *lioofilni koloidi*).

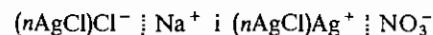
## 11.2. HIDROFOBNI KOLOIDI

Kazali smo da koloidno-disperzni sustav sadrži prilično veliku površinsku energiju. Zbog toga se na površini disperzne faze spontano zbivaju oni procesi koji smanjuju površinsku energiju. Površinska energija smanjuje se akumuliranjem molekula drugih tvari na površini disperzne faze (jer se time smanjuje površinska napetost). Tu pojavu nazivamo *adsorpcijom*. Zato je adsorpcija jedno od najvažnijih svojstava koloidno-disperznih sustava.

Adsorbiraju li koloidne čestice neku određenu vrstu iona iz otopine, nabiju se sve istovrsnim nabojem, tj. nastaju *koloidni ioni*. Time nastalo uzajamno električno odbijanje prijeći udruživanje koloidnih čestica u veće čestice i tako uvjetuje stabilnost koloidne otopine. Adsorbirani ioni mogu biti ioni vode ( $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ ), kao i ioni od kojih se sastoje i same koloidne čestice. Tako srebro-halogenidi mogu praviti koloidne otopine adsorpcijom bilo halogenid-iona (negativni solovi) bilo srebrnih iona (pozitivni solovi), već prema tome koja je od ovih vrsta iona u suvišku u otopini. Tako nastale koloidne ione možemo shematski prikazati ovako:



Adsorbirani sloj je *monomolekulske*, tj. debljine je jedne molekule. Na adsorbirani sloj iona vezani su u otopini suprotni ioni, tako da na površini čvrste faze postoji tzv. *dvostruki sloj*, što možemo shematski prikazati ovako:



*Solovi kovinskih sulfida* (npr.  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{NiS}$  itd.) analogno adsorbiraju sulfid-ione i nabiju se negativno. Isto tako su negativno nabijeni *kovinski solovi* (npr.  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ), valjda zbog adsorpcije hidroksid-iona iz vode.

No, naboj koloidnih čestica može potjecati i od kemijske reakcije površine čestice. Tako *solovi kiselina i kiselih oksida* (npr. silikatne i stanatne kiseline) daju protolizom protone i nabiju se prema otopini negativno. Obratno, *solovi hidroksida i bazičnih oksida* (npr.  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  itd.) protolizom primaju protone i nabiju se prema otopini pozitivno.

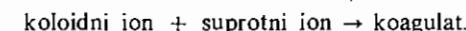
Naboj sola možemo ustanoviti tzv. *elektroforezom*. Stavimo li, naime, u koloidnu otopinu dvije elektrode, pod utjecajem električnog polja pozitivne koloidne čestice putovat će prema katodi (negativnoj elektrodi), a negativne čestice prema anodi (pozitivnoj elektrodi), što se može promatrati ultramikroskopom. Elektroforezom možemo i odvajati raznovrsno nabijene solove (npr. različite vrste bjelančevina). Pa čak i grubo-disperse nabijene čestice putuju u električnom polju, što se u tehnicici iskorištava za čišćenje glina.

Želimo li sada istaložiti neki koloid, koji je stabiliziran pomoću električnog naboja, očito moramo odstraniti naboj koloidnih čestica. Tada će se koloidne

## 11.2. Hidrofobni koloidi

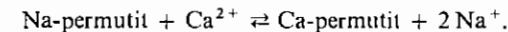
čestice skupiti u veće nakupine i istaložiti. No, prilikom tog skupljanja ne razara se struktura koloidne čestice, tj. ne dolazi do stvaranja krupnoga kristaličnog taloga (jako sama čestica može imati kristaličnu strukturu), već nastaje amorfan talog bez strukture. Zbog toga se proces taloženja koloida naziva *koaguliranje*, a nastali talog *koagulat*. Takav koagulat možemo u nekim slučajevima ponovno pretvoriti u koloidnu otopinu i taj proces nazivamo *peptiziranjem*. Koagulati su obično jako onečišćeni stranim adsorbiranim primjesama.

Prema tome, neki koloid ćemo koagulirati tako da koloidnoj otopini dodamo suprotne nabijene ione koji se mogu adsorbirati i tako *neutralizirati* naboj koloidne čestice:



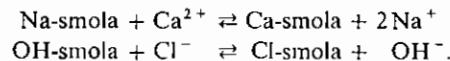
Tako su negativni solovi hidroksida i bazičnih oksida vrlo osjetljivi na vodikove ione i kod pogodnog pH otopine posve se neutralizira naboj koloidne čestice (tzv. *izoelektrična točka*) i koloid se koagulira. Za hidrofobne koloidne ione karakteristično je da se mogu koagulirati i bilo kakvim suprotnim ionom, ako je prisutan u dovoljnoj koncentraciji. Što je *naboj suprotnog iona* veći, to je njegovo koagulacijsko djelovanje jače, tj. to je potrebna manja koncentracija da dođe do koaguliranja koloida. Tako se koncentracije iona  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ , koje su potrebne za koaguliranje negativnog sola od  $\text{As}_2\text{S}_3$ , odnose kao  $1000 : 10 : 1$ . Prema tome, koloidne otopine možemo koagulirati dodatkom soli (elektrolita). Tako dugo dok je u otopini prisutan elektrolit, koagulat je stabilan. No, izaperemo li vodom elektrolit iz odsfiltriranog koagulata, dolazi do suprotnog procesa, do peptiziranja taloga, tj. talog ponovno prelazi u koloidnu otopinu. Zato se takvi koagulati ne smiju ispirati čistom vodom, već otopinom elektrolita (npr. koagulati aluminij-hidroksida i stanatne kiseline mogu se ispirati otopinom amonij-nitratnog).

Koagulati mogu služiti i kao *izmjenjivači iona*. Naime, suprotni ion koloidne čestice u koagulatu možemo izmjenjiti nekim drugim suprotnim ionom ako koncentriraju otopinu tog iona stavimo u dodir s koagulatom. Osobito dobro svojstvo izmjene iona imaju *hydrati aluminij-oksida*. Slično svojstvo imaju umjetni i prirodni kompleksni natrij-aluminio-silikati, tzv. *permutili i zeoliti*. Njihovi kristali su gigantske molekule koje se sastoje od čvrstog kostura od aluminijevih, silicijevih i kisikovih atoma. Taj kostur je poput sača prošupljen hodnicima, u kojima se nalaze lakše pokretni ioni natrija. Ovi se mogu lako zamjeniti, npr. s ionima kalcija, što u tehnicici služi za *mekšanje tvrde vode*:



Nastali kalcijev premutit može se regenerirati koncentriranom otopinom natrij-klorida, jer je proces reverzibilan.

Danas se kao izmjenjivači iona osobito mnogo upotrebljavaju zrnca umjetnih smola, koja se sastoje od gigantskih organskih molekula u obliku poroznog kostura (npr. Wofatit, Amberlit, Dowex). Već prema tome kakve se vrste iona moraju izmjenjiti, upotrebljavamo kationske i anionske *smolne izmjenjivače*:

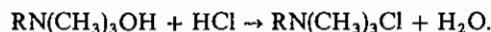


Kombinacijom kationskog i anionskog izmjenjivača mogu se iz prirodne vode ukloniti svi strani kationi i anioni — *deionizacija vode*.

Kao kationski izmjenjivači služe kisele smole (obično visokopolimerne fenol-formaldehidne smole) s grupama  $-SO_3H$  (»jako kisele«) ili s grupama  $-COOH$  ili  $-OH$  (»slabo kisele«):



Kao anionski izmjenjivači služe bazične smole (obično isto tako visoko polimerne fenol-formaldehidne smole) s kvaternarnim amonijskim grupama  $-N(CH_3)_3OH$ :

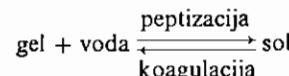


Dva koloida mogu se i uzajamno koagulirati ako imaju suprotne električne naboje i ako su prisutna u električki ekvivalentnim količinama. Tako će doći do koagulacije ako, npr., pomiješamo 9 volumena negativnog sola od  $As_2S_3$  s 1 volumenom pozitivnog sola od  $Fe(OH)_3$ .

### II.3. HIDROFILNI KOLOIDI

Čestice solova kuglastog su oblika i zbog toga se solovi bitno ne razlikuju u viskoznosti od pravih otopina. Međutim, postoje i takve koloidne otopine koje su vrlo viskozne, npr. koncentriranje otopine silikatne kiseline, aluminij-hidroksida, vanadij-pentoksida, pa zatim tutkala, želatine itd. Ako su koncentracije prilično velike, mogu se takve viskozne koloidne otopine sčvrsnuti u galertnu (hladetinastu) masu, koja sadrži mnogo vode i nazivamo je *gelom*. Gel je za razliku od sola mrežaste strukture, koja se sastoji od finih niti ili slojeva. U međuprostorima te mrežaste strukture adsorbirane su i uklopljene molekule vode. Zbog toga se takvi koloidi nazivaju hidrofilnim koloidima.

Dodamo li gelu mnogo vode, prelazi ponovno u sol (ako nakon stvaranja gela nije došlo do kemijskih promjena procesom starenja), a ovaj gubitkom vode može ponovno prijeći u gel (reverzibilni koloidi):



Po tome se hidrofilni koloidi razlikuju od hidrofobnih koloida (ireverzibilni koloidi).

Hidrofilni koloidi mnogo manje su osjetljivi na koagulacijsko djelovanje elektrolita nego hidrofobni koloidi. Tek velike koncentracije soli, koje zbog vlastite hidratacije oduzimaju vodu hidrofilnom koloidu, mogu ga koagulirati. Zbog toga se otopine hidrofobnih koloida mogu stabilizirati dodatkom hidrofilnog koloida, koji se adsorbira na hidrofobni koloid i štiti ga od koagulacijskog utjecaja elektrolita. Zato se takav hidrofilni koloid naziva *zaštitnim koloidom*. Tako se mogu koloidne otopine srebra i zlata stabilizirati dodatkom želatine, bjelanjka, škroba itd.

### II.4. NASTAJANJE KOLOIDA

Koloidi mogu nastati disperzijom ili kondenzacijom.

Prilikom *postupka disperzije* pretvaramo grubo-disperzni sistem u koloidno-disperzni vrlo finim mljevenjem u tzv. *koloidnom mlinu* ili peptiziranjem koagulata.

Kod *postupka kondenzacije* imamo uglavnom dvije mogućnosti. Koloidna otopina može nastati prilikom taloženja teško topljivih tvari. Znamo, naime, da taloženje, odnosno kristalizacija počinje stvaranjem kristalnih klica, koje onda brže ili polakše rastu. Ako se taj rast zaustavi u području koloidnih dimenzija, npr. adsorpcijom drugih tvari, nastaje koloidna otopina. Glavni je uvjet da u otopini nisu prisutni elektroliti, osim u vrlo malim količinama.

Druga je mogućnost dobivanja koloidnih otopina kondenzacijom poznata pod imenom *Bredigove metode*. Ta metoda služi za dobivanje koloidnih otopina metala. Napravimo li električni luk između dvije metalne elektrode ispod vode, u luku nastale pare metalna kondenziraju se u vodi u metalne čestice koloidnih dimenzija.

Koloidno-disperzni sustavi u znanosti i tehnici tako su važni da se razvila i posebna grana kemije – *koloidna kemija*. Ovdje ne možemo zalaziti u sva područja primjene koloidne kemije u industriji, već ćemo neka samo nabrojiti. U industriji susrećemo procese koji obuhvaćaju i koagulaciju koloidno-disperznih sustava i disperziju grubo-disperznih sustava u koloidno-disperzne. Tako je Cottrellov postupak uklanjanja koloidno raspršenih čestica u plinovima, izbijanjem na visokonaponskim elektrodama (razlika napona od otprilike 50 000 volta), elektroforeza i koaguliranje koloida. Daljnja područja primjene koloidne kemije jesu: koncentriranje ruda postupkom flotacije; čišćenje vode i otpadnih voda; priprema boja i pigmenata; bojenje; priprema fotografskih slojeva; proizvodnja stakla i porculana; proizvodnja koža, gume i raznih masti; proizvodnja raznih adsorbensa, itd.

# 12

## NUKLEARNE REAKCIJE

### 12.1. PRIRODNE NUKLEARNE REAKCIJE

Kemijsku reakciju definirali smo kao proces u kojem se atomi molekula koje reagiraju pregrupiraju i daju nove molekule. Zatim smo kazali da je takvo pregrupiranje atoma i vezanje u nove molekule omogućeno raspoređivanjem elektrona u atomu, tako da nastane stabilnija elektronska konfiguracija svakog od prisutnih atoma. Dakle, svaka kemijska reakcija vezana je za promjenu elektronske konfiguracije atoma. Jezgra atoma pri tom uglavnom ne sudjeluje pa ne dolazi do promjene kemijskog elementa.

Međutim, spomenuli smo da su krajem prošlog stoljeća našli Becquerel i supruzi Curie takve reakcije koje se ne mogu svesti na promjenu elektronske konfiguracije atoma. Daljnjim otkrićima i povezanim istraživanjima kemičara i fizičara nađeno je da postoje i takve reakcije pri kojima sudjeluju jezgre atoma. Zbog toga takve reakcije nazivamo *nuklearnim reakcijama* kod kojih često dolazi i do pretvorbe jednog elementa u drugi element. Znanost koja se bavi istraživanjima nuklearnih reakcija jest *nuklearna znanost*, koju možemo podijeliti na nuklearnu fiziku, nuklearnu kemiju i nuklearnu tehnologiju.

Razvoj nuklearne znanosti za posljednjih 25 godina tako je snažan da je postala jedno od najvažnijih područja znanstvenog istraživanja u prirodnim znanostima. Dovoljno je samo spomenuti kao razlog tome oslobođanje velike količine energije prilikom nuklearnih reakcija. Nuklearna energija omogućiće neslućen razvoj tehnike. Proizvodnja radioaktivnih izotopa i elemenata koji uopće ne postoje u prirodi trijumf je nuklearne kemije i fizike. Koliko su važna sva ta otkrića za čovječanstvo, ne može se za sada ni ocijeniti. No jedno je sigurno, da je nuklearna znanost otkrila takve mogućnosti razvoja da se s pravom može reći kako je čovječek koraknuo u novi svijet, u novo doba atomske, odnosno nuklearne energije.

**12.1.1. Prirodna radioaktivnost.** Vidjeli smo (v. str. 60) da prirodne radioaktivne tvari emitiraju tri vrste zračenja:

$\alpha$ -zrake su jezgre helijevih atoma

$\beta$ -zrake su elektroni

$\gamma$ -zrake su kratkovalni elektromagnetski valovi.

Emisijom zračenja pretvara se radioaktivni element u drugi element. Zbog toga takvu reakciju, kod koje se jedan element pretvara u drugi uz emisiju zraka, nazivamo *radioaktivnom pretvorbom*, a element *radioaktivnim elementom*.

Kako prilikom radioaktivne pretvorbe nastaju helijeve jezgre, koje nikako ne mogu potjecati iz elektronskog ovoja atoma, očito je da se radioaktivne pretvorbe zbivaju u jezgri atoma. Osim toga, iako su  $\beta$ -zrake elektroni, te zrake također ne potječu iz elektronskog plića atoma. Evo zašto: Elektroni izbačeni na bilo koji način (npr. pomoću rendgenskih zraka određene valne duljine) iz elektronskog plića atoma imaju energiju koja je točno određena energijom čestica za zračenja koji su izbacili elektron. Međutim, elektroni emitirani u obliku  $\beta$ -zraka za vrijeme radioaktivne pretvorbe imaju kontinuirano područje energije, tj. sve vrijednosti energije, odnosno brzine od najmanje do najveće (za taj slučaj). Dakle, i elektroni  $\beta$ -zraka mogu potjecati jedino iz jezgre radioaktivnog elementa.

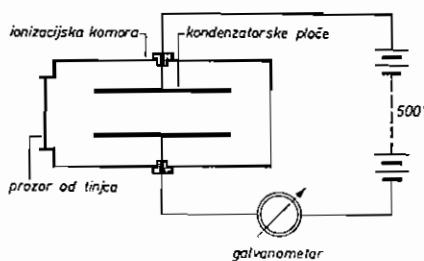
Nadalje se radioaktivne pretvorbe razlikuju od kemijskih reakcija i po ovome:

- prilikom radioaktivne pretvorbe nastaje novi element;
- energija koja se oslobođa prilikom radioaktivne pretvorbe 1 mola atoma elementa oko milijun puta je veća od energije oslobođene prilikom kemijske reakcije;
- radioaktivna pretvorka je ireverzibilna;
- brzina radioaktivne pretvorbe, zbog vrlo velike količine oslobođene energije, neovisna je o vanjskim fizičkim i kemijskim utjecajima, tj. temperaturi (pa čak i promjeni od nekoliko tisuća kelvina), tlaku itd.

Prema tome, radioaktivne pretvorbe uzrokovane su nuklearnim reakcijama i oštro se razlikuju od kemijskih reakcija. Zbog toga ćemo se u dalnjem izlaganju ukratko upoznati s glavnim karakteristikama nuklearnih reakcija. Kako u tim reakcijama sudjeluju različite subatomske čestice i zračenja, to ćemo se najprije upoznati s glavnim aparatom za otkrivanje tih čestica, odnosno zračenja.

**12.1.2. Aparati za otkrivanje radioaktivnih zračenja.** Glavna metoda otkrivanja radioaktivnih zračenja osniva se na njihovoj moći ioniziranja molekula medija kroz koji prolaze. Prolaze li kroz zrak, izbacuju elektrone iz molekula dušika i kisika, te zaostanu pozitivno nabijene molekule – ioni.

Nastali plinski ioni imaju slijedeća svojstva prema kojima ih možemo otkriti, a time ustanoviti i radioaktivno zračenje. Prisutnošću iona u plinu, koji je inače izolator, plin postaje vodič za elektriku. Osim toga, ion u plinu služe kao središta kondenzacije vodene pare u vrlo sitne kapljice. Prvo svojstvo iskorišćuje se za otkrivanje radioaktivnog zračenja pomoću ionizacijske komore i Geiger-Müllerova brojača, a drugo pomoću Wilsonove komore.

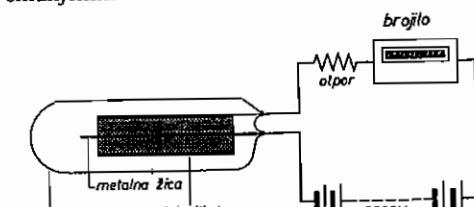


Sl. 12.1. Shema ionizacijske komore

## 12.1. Prirodne nuklearne reakcije

*Ionizacijska komora* sastoji se od metalne komore, u kojoj se nalaze dvije ploče električnog kondenzatora (v. sl. 12.1.). Pomoću električne baterije stavljenu je na ploče razlika potencijala od oko 500 volta. U krugu struje nalazi se galvanometar (ili zvučnik), koji otkriva struju između ploča kondenzatora, ako između njih prođe ionizirajuće zračenje. Ionizacijska komora nije tako osjetljiva i služi uglavnom za otkrivanje  $\alpha$ -čestica, koje zbog većeg naboja i manje brzine od  $\beta$ -čestica izazivaju jaču ionizaciju. Za otkrivanje svih triju vrsta zračenja služi Geiger-Müllerov brojač.

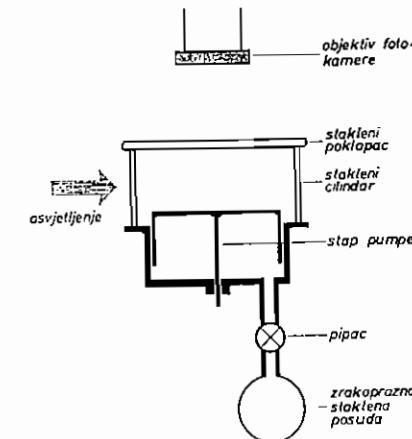
*Geiger-Müllerov brojač* sastoji se (v. sl. 12.2) od cilindrične staklene posude napunjene zrakom ili argonom pod smanjenim tlakom. U sredini cilindra nalazi



Sl. 12.2. Shema Geiger-Müllerova brojača

se kao jedna elektroda metalna žica. Druga elektroda nalazi se oko žice u obliku metalnog cilindra. Elektrode su spojene preko velikog otpora s izvorom električne sile od 2000 volta. Napon je toliko da je upravo nešto manji od napona električnog pražnjenja između elektroda. U krugu struje nalazi se električno brojilo. Ono registruje električne udarce koji nastaju električnim pražnjenjem između elektroda kada je prošlo ionizirajuće zračenje između elektroda. Zračenjem nastali primarni ioni toliko se ubrzaju velikom razlikom potencijala između elektroda da izazivaju i sekundarnu ionizaciju, te se na taj način primarna ionizacija  $\alpha$ -čestica i  $\beta$ -zračenja znatno pojača.  $\gamma$ -zrake ne ioniziraju izravno, već ionizaciju obavljaju sekundarni elektroni otpušteni iz atoma plina koji su absorbijali prolazeće  $\gamma$ -zrake.

*Wilsonova komora* (v. sl. 12.3) sastoji se od staklenog cilindra, koji je s jedne strane zatvoren pomicnim klipom. Zrak u cilindru nema prăšine i zasićen



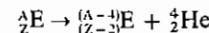
Sl. 12.3. Shema Wilsonove komore

je vodenom parom. Prostor ispod klipa u vezi je s posudom u kojoj je vakuum. Otvorimo li pipac koji spaja posudu u kojoj je vakuum s prostorom ispod klipa, naglo će se klip pomaknuti prema dolje. Zbog nagle ekspanzije zraka iznad klipa, zrak će se ohladiti i nastupit će stanje prezasićenosti vodenom parom. Ako je zrak iznad klipa potpuno čist od prašine neće se kondenzirati vodena para u kapljice vode, jer nema centara kondenzacije. Osvojetlimo li, dakle, cilindar iznad klipa zrakom svjetlosti koja ulazi sa strane, nećemo zbog pomanjkanja Tyndallova efekta na kapljicama vode vidjeti trag svjetlosti. Međutim, uđe li u času ekspanzije ionizirajuće zračenje u cilindar iznad klipa, ionizirat će zrak na svom putu, i nastali ioni služit će kao centri kondenzacije vodene pare u vrlo sitne kapljice vode. Dakle, na putu ionizirajućeg zračenja nastat će kapljice vode koje će pokazati Tyndallov efekt, tj. put ionizirajuće zrake, odnosno čestice vidjet će se svjetli trag. Trag možemo i fotografisati. Nalazi li se Wilsonova komora u jakom magnetskom polju, možemo studirati vladanje zračenja u magnetskom polju.

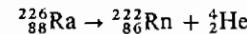
Svaka vrsta zračenja ima osim karakterističnog vladanja u magnetskom polju svoj karakteristični oblik traga u Wilsonovoj komori. Trag  $\alpha$ -čestice jest širok i ravan, a trag  $\beta$ -čestice tanak i nepravilan.  $\gamma$ -zraka daje kratke zavinute tragove sekundarnih elektrona. Duljina traga ovisi o energiji čestice. Što je veća energija čestice, to će je čestica kasnije izgubiti sudarom s molekulama medija.

Fotografska ploča (tzv. nuklearna ploča) također služi za otkrivanje radioaktivnog zračenja, jer se na putu zrake zbog ionizacije stvore u osjetljivom fotografskom sloju čestice elementarnog srebra. Naknadnim razvijanjem dobijemo vrlo kratak trag čestice (zbog snažne apsorpcije fotografске emulzije) koji možemo promatrati mikroskopom.

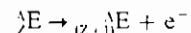
**12.1.3. Zakon radioaktivnog pomaka.** Kod prirodne radioaktivne pretvorbe pretvara se jedan element u drugi zbog zračenja  $\alpha$ -zraka ili  $\beta$ -zraka. U oba slučaja često nastaju  $\gamma$ -zrake. Naime, emitira li neka atomska jezgra  $\alpha$ -česticu, tj. helijevu jezgru masenog broja 4 i atomskog broja 2, nastaje nova atomska jezgra, koja ima atomski broj manji za dva i maseni broj za četiri od prvočitne atomske jezgre. Drugim riječima, takvim  $\alpha$ -raspadom nastaje jezgra elementa koji u periodnom sistemu stoji za dva mesta pred ishodnim elementom. Općenito možemo prikazati ovu nuklearnu reakciju ovom jednadžbom:



Tako prelazi metal radij, s masenim brojem 226 i atomskim brojem 88, u plenitni plin radon s masenim brojem 222 i atomskim brojem 86 uz oslobanje helija:

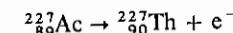


Emitiranjem  $\beta$ -čestice, tj. elektrona koji nastaje raspadom neutrona u jezgri na proton i elektron (v. str. 588) ne dolazi do promjene masenoga broja dok se atomski broj povećava za jedan. Dakle,  $\beta$ -raspadom nastaje jezgra elementa koji u periodnom sistemu stoji za jedno mjesto iza ishodnog elementa i ima s njime jednaku atomsku masu, tj. nastaje izobar ishodnog elementa. Općenito možemo prikazati  $\beta$ -raspad ovom jednadžbom:



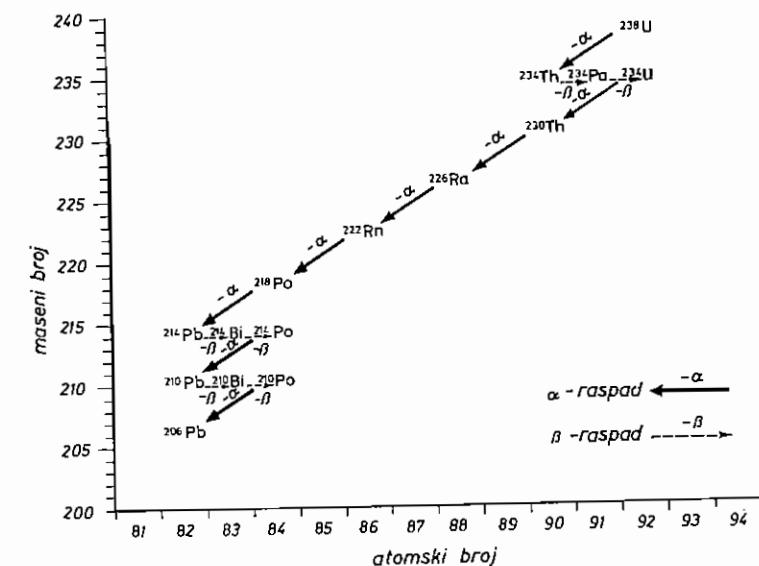
## 12.1. Prirodne nuklearne reakcije

Tako se radioaktivni aktinij, s brojem mase jezgre 227 i atomskim brojem 89, pretvara emisijom  $\beta$ -zraka u element torij s jednakom atomskom masom i atomskim brojem 90:



Tu zakonitost pomaka elemenata unutar periodnog sistema zbog radioaktivne pretvorbe našli su 1913. SODDY, FAJANS i RUSSELL. Ona se označuje kao *Soddy-Fajansov zakon radioaktivnog pomaka*:  $\alpha$ -zračenjem nastali novi element stoji u periodnom sistemu za dva mesta nalijevo, a  $\beta$ -zračenjem nastali novi element stoji jedno mjesto nadesno od ishodnog elementa.

Obično je radioaktivnom pretvorbom novonastali element i sam radioaktivran, tako da se pretvorba nastavlja i time nastaje cijeli *raspadni niz*. Kod prirodne radioaktivnosti poznata su tri takva raspada niza. *Raspadni niz urana* počinje uranovim izotopom  ${}_{92}^{238}U$ , a svršava neradioaktivnim izotopom olova  ${}_{82}^{206}Pb$  (v. sl. 12.4). *Raspadni niz aktinija*, odnosno protaktinija počinje uranovim izotopom  ${}_{92}^{235}U$ , a svršava izotopom olova  ${}_{82}^{207}Pb$ . *Raspadni niz torija* počinje torijevim izotopom  ${}_{90}^{232}Th$ , a svršava izotopom olova  ${}_{82}^{208}Pb$ . Kako, dakle, kod radioaktivne pretvorbe nastaje niz radioaktivnih atoma elemenata raspadnog niza, to radioaktivni preparat sadrži sve te elemente i zbog toga emitira  $\alpha$ -zrake i  $\beta$ -zrake. Što je takav međuelement raspadnog niza stabilniji to je veća njegova količina u radioaktivnom preparatu. Drugim riječima, u radioaktivnim preparatima uspostavlja se radioaktivna ravnoteža ili *ravnoteža zračenja*, tj. odnos različitih radioaktivnih elemenata raspadnog niza točno je određen. Tako je odnos masa radija (petog člana raspadnog niza urana) prema uranu u svih uranovim mineralima  $m(Ra) : m(U) = 3,49 \cdot 10^{-7} : 1$ , tj. na približno 10 tona urana dolazi 1 gram radija.



Sl. 12.4. Raspadni niz urana 238

**12.1.4. Brzina radioaktivnog raspada.** Kako brzina radioaktivne pretvorbe ne ovisi o fizičkim i kemijskim uvjetima, to je ona karakteristična za atom elementa koji se radioaktivno raspada. Što je veća brzina raspada, to je, naravno, jače emitirano zračenje, jer je tada veći broj emitiranih čestica u jedinici vremena. Taj broj emitiranih čestica u jedinici vremena nazivamo *intenzitetom zračenja* radioaktivne tvari. Dakle, što je brzina radioaktivnog raspada veća, to je veći intenzitet zračenja.

Brzina radioaktivnog raspada nekog radioaktivnog nuklida karakterizira se kao i svaka brzina reakcije konstantom brzine reakcije, koja se u ovom slučaju naziva *konstantom raspada*,  $\lambda$ . Međutim, prilikom radioaktivnih pretvorbi uobičajilo se brzinu radioaktivnog raspada izražavati *vremenom poluraspada*,  $t_{1/2}$ . To je vrijeme koje je prošlo dok se radioaktivni nuklid raspao upravo na polovicu prvočitnog broja atoma. Što je brzina radioaktivnog raspada veća, tj. što je konstanta raspada ( $\lambda$ ) veća, to je vrijeme poluraspada ( $t_{1/2}$ ) manje. Vrijedi odnos (v. str. 473 i 605):

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (12-1)$$

Tako je za radij vrijeme poluraspada:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{1,38 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}} = 5,02 \cdot 10^{10} \text{ s}.$$

Kako 1 godina ima oko  $3,15 \cdot 10^7$  sekunda ( $60 \text{ s min}^{-1} \cdot 60 \text{ min h}^{-1} \cdot 24 \text{ h d}^{-1} \cdot 365 \text{ d a}^{-1} = 3,15 \cdot 10^7 \text{ s a}^{-1}$ ), to je:

$$t_{1/2} = \frac{5,02 \cdot 10^{10} \text{ s}}{3,15 \cdot 10^7 \text{ s a}^{-1}} = 1594 \text{ godina.}$$

Kod radioaktivnih elemenata u prirodi kreće se vrijeme poluraspada od svega  $10^{-7}$  sekunde (kod  $^{214}\text{Po}$ ) do 4 biljuna godina (kod  $^{187}\text{Re}$ ). Od urana  $^{238}\text{U}$  je  $t_{1/2} = 4,4 \cdot 10^9$  godina, pa je s obzirom na jednadžbu (12-1)  $\lambda_U = 1,6 \cdot 10^{-10}$  godina $^{-1}$ .

Količine odnosno broj atoma ( $N$ ) radioaktivnih elemenata u *radioaktivnoj ravnoteži*, koja postoji u radioaktivnim mineralima i preparatima, odnose se obrnuto kao brzine, odnosno konstante brzine raspada, a izravno kao vremena poluraspada:

$$\frac{N'}{N''} = \frac{\lambda''}{\lambda'} = \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} \quad (12-2)$$

jer je konstanta raspada obrnuto razmjerna  $t_{1/2}$ .

Da se može izraziti aktivnost radioaktivnog elementa u radioaktivnoj ravnoteži, prije se koristila jedinica, koja se naziva *1 curie* (1 Ci). To je aktivnost izvora (radioaktivnog elementa) s  $3,7 \cdot 10^{10}$  raspada u sekundi. Kako je 1 curie za praksu vrlo velika jedinica, upotrebljavaju se i manje jedinice: *1 milicurie* ( $10^{-3}$  Ci), *1 mikrocurie* ( $10^{-6}$  Ci) kao i *1 eman*, koja je za  $10^{10}$  puta manja od 1 curie. Međutim, službena upotreba ovih jedinica za radioaktivnost nije više dozvoljena. Isto vrijedi i za jedinicu *rutherford* (rd). SI-jedinica za radioaktivnost je *becquerel* [bekerel], čija je oznaka Bq, a definicija jedinice je  $\text{s}^{-1}$ . Vrijedi ovaj odnos:  $\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$  i  $\text{rd} = 10^6 \text{ Bq}$ .

## 12.1. Prirodne nuklearne reakcije

Radioaktivna ravnoteža, koja se uspostavlja u radioaktivnim mineralima, može nam poslužiti da izračunamo starost tih minerala, odnosno starost formacija u kojima smo ih našli. Odatle onda možemo odrediti i približnu starost same Zemlje. Odredimo li, naime, odnos količina zadnjeg i prvog člana raspadnog niza urana, tj. odnos,  $n(\text{Pb}):n(\text{U})$ , uranske rude nekoga rudnog ležišta, dobijemo količinu urana koja je postojala u času nastajanja uranske rude, odnosno rudnog ležišta. Tako je nadeno da je taj odnos u jednoj afričkoj uranskoj rudi:  $n(\text{Pb}):n(\text{U}) = 0,107$ , tj. na 1 mol U dolazi 0,107 mol Pb. Dakle, količina urana koja je prvočitno postojala bila je veća za 0,107 mola na svaki mol sada postojećeg urana u uranskoj rudi. Prema tome, količina, odnosno broj atoma prvočitno postojećeg urana  $N_0$  odnosi se prema sadašnjem broju atoma urana  $N$ , kao  $1,107:1$ , tj.  $N_0/N = 1,107$ . Uvrstimo li taj odnos u jednadžbu za brzinu radioaktivnog raspada (v. u udžbenicima fizikalne kemije), dobijemo da je vrijeme koje je proteklo od nastajanja te uranske rude približno jednak:

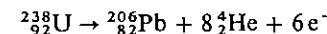
$$t = \frac{\ln N_0/N}{\lambda_U} = \frac{2,30 \log 1,107}{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}} = 630 \text{ milijuna godina.}$$

**12.1.5. Energija radioaktivnog raspada.** Kod radioaktivne pretvorbe atoma  $^{238}\text{U}$  u atom  $^{206}\text{Pb}$  nastaje 8 atoma  $^4\text{He}$  (v. sl. 12.4). Atomska masa izotopa  $^{238}\text{U}$  je  $238,04 \cdot m_u$ , izotopa  $^{206}\text{Pb}$  je  $205,98 \cdot m_u$  i izotopa  $^4\text{He}$   $4,0026 \cdot m_u$ . Kako je atom  $^{238}\text{U}$  emitirao 8 atoma  $^4\text{He}$ , to bi masa atoma nastalog izotopa  $^{206}\text{Pb}$  morala biti:

$$m_a(^{206}\text{Pb}) = 238,04 \cdot m_u - (8 \cdot 4,0026 \cdot m_u) = 206,02 \cdot m_u.$$

Dakle, prilikom pretvorbe  $^{238}\text{U}$  u  $^{206}\text{Pb}$  nastaje gubitak mase od  $206,02 \cdot m_u - 205,98 \cdot m_u = 0,04 \cdot m_u$ . Zračenje  $\beta$ -čestica ne utječe na veličinu gubitka mase, jer emitirani elektroni imaju vrlo malenu masu, a, osim toga, prima ih elektronska ovojnica atoma.

Taj gubitak mase od 40 mg po 1 molu izotopa  $^{238}\text{U}$  odnosno po molu raspada:



još je za oko 10 mg veći kod radioaktivne pretvorbe prirodnog urana, jer se on sastoji od tri izotopa (mnogočinskih ili količinskih udjela:  $x(^{234}\text{U}) = 0,006\%$ ,  $x(^{235}\text{U}) = 0,720\%$  i  $x(^{238}\text{U}) = 99,274\%$ ), a uz izotop  $^{206}\text{Pb}$  nastaje i nešto izotopa  $^{207}\text{Pb}$ . Gubitak mase od 50 mg po molu raspada urana nastao je zbog pretvorbe mase u energiju radioaktivnog raspada, koja se oslobodila u obliku kinetičke energije emitiranih  $\alpha$ -čestica. Prema Einsteinovoj jednadžbi

$$E = mc^2$$

toj masi od 50 mg ( $= 5 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$ ) odgovara energija:

$$E = mc^2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 4,5 \cdot 10^{12} \text{ J.}$$

Kako je 1 eV jednak  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ , to masi od 50 mg odgovara ova energija:

$$E = 4,5 \cdot 10^{12} \text{ J} / 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 2,8 \cdot 10^{31} \text{ eV},$$

što je približno eksperimentalno i nadeno kod radioaktivne pretvorbe 1 mol-a urana u olovo.

Radioaktivno zračenje apsorbira se u mediju kroz koji prolazi i stvara u njemu ione (i njima odgovarajuće elektrone, što se naziva ionskim parovima). Apsorbirana energija zračenja naziva se *dozom zračenja* i najčešće se mjeri stupnjem ionizacije koju je izazvala u  $1\text{ cm}^3$  suhog zraka (uz STP). Zastarjela jedinica doze zračenja je *rad* (rd, od engl. *radiation absorbed dose*). SI-jedinica za dozu zračenja ili za *apsorbiranu dozu* je *gray* (grej) (nazvana prema L. H. Grayu). Oznaka joj je Gy a definicija  $\text{J kg}^{-1}$ . Postoji odnos:  $\text{rd} = 10^{-2} \text{ Gy}$ . Ovdje se može spomenuti i stara jedinica za *ekspoziciju* a to je *röntgen* (R). To je količina  $\gamma$ -zračenja koja proizvede u  $1\text{ cm}^3$  suhog zraka (uz STP) količinu iona, koja nosi naboј od  $3,33 \cdot 10^{-10}$  couloba, tj.  $2,08 \cdot 10^9$  naboja elektrona. U SI-jedinicama je  $R = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ C kg}^{-1}$ . Doza zračenja mjeri se tzv. *dozimetrima*.

**12.1.6. Fundamentalne čestice i struktura atomske jezgre.** Pojavu prirodne radioaktivnosti nalazimo uglavnom u elemenata s velikim atomskim brojem, tj. s velikim naboјem jezgre. Očito je da takvo nagomilavanje vrlo mnogo pozitivnih naboja čini atomsku jezgru nestabilnom. Ona se izbacivanjem pojedinih sastavnih čestica nastoji stabilizirati. Kod prirodnog radioaktivnog raspada izbačene sastavne čestice atomske jezgre jesu helijeve jezgre i elektroni. Prema tome, helijeve jezgre i elektroni igraju važnu ulogu u izgradnji atomske jezgre. Elektron je svakako jedna od fundamentalnih čestica, no helijeva jezgra naravno nije, jer se sastoji od dva protona i dva neutrons. Da se kod prirodnog radioaktivnog pretvorbe ne emitiraju protoni i neutroni, već njihova kombinacija helijeva jezgra, jasno govori o tome da je takva kombinacija osobito stabilna. Postavlja se sada pitanje kakva je zapravo struktura atomske jezgre. Na to pitanje nuklearna znanost nije potpuno odgovorila.

Na temelju dosadašnjih rezultata istraživanja nuklearnih reakcija i svojstava atomskih jezgara postavljeni su *modeli strukture atomske jezgre*. Atomska jezgra izgrađena od dviju fundamentalnih čestica jezgre — nukleona, i to: protona (p) i neutrona (n). *Proton* ima maseni broj 1 i masu  $1,007\,277 \cdot m_u$ . *Neutron* ima također maseni broj 1, ali mu je masa nešto veća i iznosi  $1,008\,665 \cdot m_u$ .

*Model ljske* uzima da se nukleoni nalaze u jezgri poput elektrona u atomu u energijskim nivoima (orbitalama) i prostorno čine određene simetrije. Prema tzv. *helionskom modelu* jezgra je izgrađena od heliona (jezgre helija). Na primjer, u jezgri izotopa kisika  $^{16}\text{O}$  čine četiri heliona tetraedarsku strukturu:



Naime, kako elektronski energijski nivo može primiti dva elektrona (Paulijev princip, str. 146), isto tako i pojedini nuklearni energijski nivo može primiti dva protona i dva neutrons. Pri tome se spinovi protona i neutrona spajaju kao i spinovi elektrona. To je vjerojatno razlog naročite stabilnosti  $\alpha$ -čestice, tj. jezgre  $^{4}\text{He}$ , kao i ostalih nuklida s parnim brojem protona i neutrons, npr.  $^{16}\text{O}$ .

*Model tekuće kapi* pretpostavlja da postoji površinska napetost (v. str. 51) koja drži nukleone u jezgri. Prema tome, da se nukleoni oslobođe iz jezgre, mora se svaldati njezina površinska napetost.

*Nuklearne sile* koje vežu nukleone u jezgri jesu snažne privlačne sile vrlo kratkog dometa ( $10^{-15} \text{ m}$ ) i neovisne su o naboju. Privlačne sile između protona i neutrona uzrokovane su transformacijom protona u neutron i obratno (tzv. *sile izmijene* ili *rezonanse*):  $p \rightleftharpoons n$ . Ta transformacija obavlja se pomoću treće vrste

fundamentalnih čestica mezona, čije je postojanje prvi je bio predviđao (1935) japanski fizičar H. YUKAWA (dobio je Nobelovu nagradu za fiziku 1949. godine).

Mezoni su čestice koje imaju masu između elektrona i protona (odatle im i ime, jer »mesos« u grčkom jeziku znači srednji). Do sada ih je poznato više vrsta, od kojih spominjamo samo ove: pozitivni  $\mu$ -mezon ( $\mu^+$ ) i negativni  $\mu$ -mezon ( $\mu^-$ ) koji imaju 207 puta veću masu od elektrona (tzv. laki mezoni); pozitivni  $\pi$ -mezon ( $\pi^+$ ), neutralni  $\pi$ -mezon ( $\pi^0$ ) i negativni  $\pi$ -mezon ( $\pi^-$ ), koji imaju 273 puta veću masu od elektrona (tzv. teški mezoni). Mezoni su veoma nestabilne fundamentalne čestice s izvanredno kratkim vremenom poluraspada.  $\pi$ -mezoni ili *pioni* spontano prelaze u  $\mu$ -mezone ili *mione* i u daljnju fundamentalnu česticu *neutrino* ( $\nu$ ) odnosno *antineutrino* ( $\bar{\nu}$ ) (ima suprotan spin) prema reakciji:

$$\begin{aligned}\pi^+ &\rightarrow \mu^+ + \nu \\ \pi^- &\rightarrow \mu^- + \bar{\nu}\end{aligned}$$

Neutralni  $\pi$ -inezon ( $\pi^0$ ) spontano se raspada u dva fotona ( $\gamma$ -zračenje):

$$\pi^0 \rightarrow 2\gamma.$$

$\mu$ -mezoni spontano se raspadaju na pozitron ( $e^+$ ), odnosno negatron (= elektron) i neutrino i antineutrino:

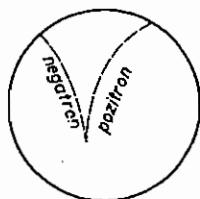
$$\mu^\pm \rightarrow e^\pm + \nu + \bar{\nu}.$$

*Pozitron ili antielektron*, koji je otkrio 1932. C. ANDERSON (nosilac Nobelove nagrade za fiziku 1936. godine), stabilna je fundamentalna čestica mase jednake masi elektrona, ali suprotnog i po veličini istog naboja kao elektron (= *negatron*). No, iako je stabilan, pozitron je vrlo kratkog vijeka (oko  $10^{-9} \text{ s}$ ), jer ga elektroni uništite (anihiliraju), pri čemu nastaju dva fotona ( $\gamma$ -zračenje):

$$e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma.$$

Isto se tako anihiliraju i ostale fundamentalne čestice odgovarajućim *antičesticama*.

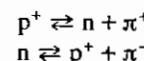
Masa pozitrona, odnosno elektrona jest  $0,000\,548 \cdot m_u$ . Iz te mase možemo izračunati pomoću Einsteinove jednadžbe energiju *nastalih* fotona, a odatle njihovu valnu duljinu. Dobijamo da oba fotona imaju energiju od  $10^6 \text{ eV}$ , što odgovara valnoj duljini svakog fotona od  $2,42 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ . I stvarno je eksperimentalno nadeno da nestankom pozitrona nastaju fotoni ( $\gamma$ -zrake) value duljine  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ . Isto tako je eksperimentalno nadeno da  $\gamma$ -zrake veće energije od  $10^6 \text{ eV}$  mogu proizvesti par pozitron-elektron kada padnu na neku tvar. Pri tome se u Wilsonovojoj komori pod utjecajem magnetskog polja dobiju dva traga zbog suprotnih naboja nastalog elektrona i pozitrona. Jedan se kreće nalijevo, a drugi nadesno (v. sl. 12.5). Mjerenje kinetičke energije nastalog pozitrona i elektrona pokazalo je da je ta kinetička energija upravo jednaka onoj energiji  $\gamma$ -zraka koja je bila iznad  $10^6 \text{ eV}$ . Drugim riječima, od ukupne energije  $\gamma$ -zraka pretvorilo se  $10^6 \text{ eV}$  u masu pozitrona i elektrona, a ostatak u njihovu kinetičku energiju. Dakle, slučaj stvaranja fotona iz para pozitrona i elektrona, kao i obratan proces stvaranja pozitrona i elektrona iz fotona, najbolje nam ilustrira *medusobnu pretvorbu mase i energije* i *valjanost* Einsteinove jednadžbe. Zbog toga i foton možemo smatrati fundamentalnom česticom no bez mase mirovanja, a s brzinom kretanja jednakom brzini svjetlosti.



Sl. 12.5. Par pozitron i negatron

*Neutrino* je eksperimentalno dokazan 1956. Njegovo postojanje je teoretski fundirao prvi već 1931. W. PAULI, a zatim 1935. H. YUKAWA u svojoj teoriji strukture atomske jezgre. Naime, već smo spomenuli da se elektroni  $\beta$ -zraka radioaktivnog raspada razlikuju od elektrona oslobođenih iz elektronskog plića atoma po tome, što elektroni  $\beta$ -zraka posjeduju kontinuirano područje kinetičke energije, tj. od najmanje do najveće (koja postoji u tom slučaju). Odnosno, ukupna energija emitiranih  $\beta$ -zraka manja je od gubitka mase kod  $\beta$ -raspada. Kako energija jezgara koje se raspada mora biti jednaka energiji produkata raspada, to je onda u suprotnosti sa zakonom o održanju energije. Stoga je Pauli pretpostavio da uz  $\beta$ -čestice izlaze pri radioaktivnom raspodu i čestice koje su bez mase mirovanja i bez električnog naboja, a imaju kinetičku energiju koja se upravo dopunjuje na kinetičku energiju  $\beta$ -čestica. Takvu česticu nazvao je talijanski fizičar E. FERMI neutrino (što na talijanskom jeziku znači mali neutrino). Postoje tri vrste neutrina: elektronski, mionski i tau.

Vratimo se sada na ulogu mezonu pri stvaranju nuklearnih sila, koje drže zajedno protone i neutrone u atomskoj jezgri. Nuklearne sile su vezane uz izmjenu nukleona prema shemi:



Većina od navedenih fundamentalnih čestica otkrivena je istraživanjem kozmičkih zraka. *Kozmičke zrake* su čestice izvanredno velike energije od  $10^{15}$  do  $10^{17}$  eV, koje dolaze na Zemlju iz kozmosa, kao produkt nuklearnih reakcija u zvijezdama, ili nastaju u Zemljinoj atmosferi utjecajem zraka iz kozmosa. Otkrio ih je 1911. i 1912. austrijski fizičar V. HESS (dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1936. godine) ispitujući ionizirajuće zračenje u velikim visinama. Na temelju dosadašnjih istraživanja drži se da se kozmičke zrake koje ulaze u gornji dio atmosfere sastoje od brzih protona, jezgara težih atoma i neutrina. U nuklearnim reakcijama s atomskim jezgrama na prolazu kroz atmosferu promjenice se tako da se na površini Zemlje uglavnom sastoje od mezona, pozitrona, elektrona, fotona i neutrina. Neutrini ulaze u zemaljsku koru, gdje izazivaju nuklearne reakcije. 1947. otkriveni su u kozmičkim zrakama tzv. *hiperoni*, i to pozitivni, negativni i neutralni. Masa tih čestica nešto je veća od protona (oko 2200 s obzirom na masu elektrona kao jedinicu) i drži se da se hiperon raspada u proton i  $\pi$ -mezon, a možda i u negativni proton i  $\pi$ -mezon. Taj negativni proton ili *antiproton* otkriven je 1955. (E. SEGRÉ i O. CHAMBERLAIN, dobitori Nobelove nagrade za fiziku u 1959.), a dobija se u sinkrotronu srazom snopova izvanredno ubrzanih protona. Protone, neutrone i hiperone nazivamo zajedničkim imenom *barioni* (grč. baris = težak), a elektrone, pozitrone, mione i neutrine nazivamo *leptoni* (grč. leptos = malen).

Među fundamentalnim česticama, čini se, postoji pozitivna, negativna i neutralna čestica te čestici odgovarajuća *antičestica*. Do sada je otkriveno oko 200

## 12.2. Umjetne nuklearne reakcije

fundamentalnih čestica. One neotkrivene valjda su izvanredno nepostojane (tako je vrijeme poluraspada neutralnog  $\pi$ -mezona samo  $10^{-14}$  s, a tzv.  $\Delta$ -čestice  $10^{-23}$  s).

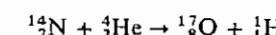
Danas smatramo da su najelementarnije čestice materije *kvarkovi* (M. GELL-MANN, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku u 1969.). To su čestice koje nose električni naboј i čije su dimenzije manje od  $10^{-17}$  m. Ima ih 6 vrsta, a povezuju ih prenosnici jakih sila čestice *gluoni* (engl. glue = ljepilo). Kvarkovi grade sve ostale složenije vrste fundamentalnih čestica medusobnom pretvorbom pomoću nedavno otkrivenih čestica slabog polja W i Z bozona (C. RÜBBIA i S. VAN DER MEER, dobitnici Nobelove nagrade za fiziku u 1984.).

Tako je proton izgraden od dva kvarka, od kojih svaki nosi naboј  $+2/3$ , i jednog kvarka s naboјem  $-1/3$ , pa je naboј protona  $+1$ . Analogno je neutron izgraden od jednog kvarka s naboјem  $+2/3$  i dva kvarka s naboјima  $-1/3$ , pa je neutron neutralan. Kvarkovi ne postoje kao samostalne čestice, već samo kao udružena trojka (u protonu i neutronu) ili kao par kvark/antikvark (u mezonu).

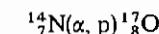
Prema tome, sve fundamentalne čestice podvrgnute su reakcijama u kojima prelaze u druge čestice ili iz njih nastaju. Međutim, ipak se stabilnim smatraju: foton, elektron, proton i neutrino.

## 12.2. UMJETNE NUKLEARNE REAKCIJE

Godine 1919. pokazao je E. RUTHERFORD da dolazi do nuklearne reakcije kada se dušik izloži radioaktivnom utjecaju radija. Godine 1925. ustanovili su BLACKETT i HARKINS da 1 od oko 300 000  $\alpha$ -čestice, koje prolaze kroz dušik, izaziva nuklearnu reakciju. Sudarom brze  $\alpha$ -čestice s atomom dušika jezgra dušikova atoma uhvati helijevu jezgru, pri čemu nastane atom izotopa kisika s brojem mase 17 i jedan proton. Tu prvu umjetno izazvanu nuklearnu reakciju možemo prikazati ovom jednadžbom:



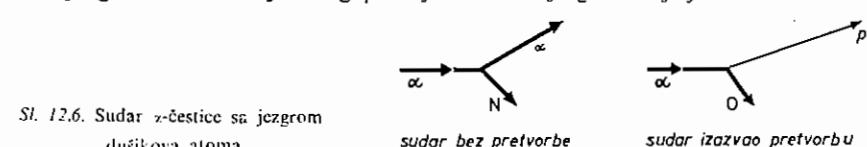
ili:



odnosno općenito:

početni nuklid (ulazna čestica, izlazna čestica) konačni nuklid.

Blackett i Harkins promatrali su ovu prvu umjetnu pretvorbu jednog elementa u drugi pomoću Wilsonove komore. Na sl. 12.6. prikazani su sudari  $\alpha$ -čestice koji nisu izazvali pretvorbu i koji su izazvali pretvorbu. U prvom slučaju imamo elastičan sudar  $\alpha$ -čestice s dušikovim atomom, pri čemu  $\alpha$ -čestica mijenja svoj pravac, ali trag putanje ostaje iste debljine kao i prije sudara. Dušikova jezgra nakon sudara pokazuje kraći i deblji trag. Kod sudara koji je izazvao pretvorbu nastaje dulji i tanji trag putanja protona, jer proton zbog manjeg naboјa izaziva manju gustoću ionizacije. Trag putanja kisikove jezgre deblji je i kraći.

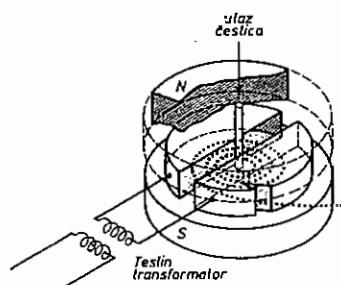
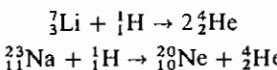
Sl. 12.6. Sudar  $\alpha$ -čestice sa jezgom  
dušikova atoma

sudar bez pretvorbe

sudar izazvao pretvorbu

Rutherfordovom umjetnom pretvorbom elementa dušika u kisik udareni su temelji nuklearne kemije. Nakon toga slijedile su nuklearne reakcije istog tipa, tj. bombardiranjem atomskih jezgara  $\alpha$ -česticama dobivenih kod prirodne radioaktivnosti. Međutim, zbog prilično velikoga pozitivnog naboja  $\alpha$ -čestica, one nisu mogle izazvati nuklearne pretvorbe teških atoma. Naime, pozitivno nabijena helijeva jezgra može to teže prodrijeti u neku drugu također pozitivno nabijenu jezgru što je njezin naboј veći, a on raste s porastom atomskog broja. Zato je bilo očito da će se takve nuklearne pretvorbe moći izvršiti ili s  $\alpha$ -česticama mnogo veće energije, koje će usprkos odbojnim silama prodrijeti u bombardiranu atomsku jezgru, ili s česticama manjeg naboja i velike energije, kao što su protoni ( ${}_1^1H$ ) i deuteroni ( ${}_1^2H$ ).

**12.2.1. Akceleratori.** Godine 1932. konstruirali su COCKCROFT i WALTON generator od 800 000 volta i pomoću ove velike potencijalne razlike mogli su ubrzati protone toliko da su imali dovoljnu energiju da svladaju odbojne sile jezgre i tako izazovu nuklearne reakcije. Na isti način ubrzani su 1934. i deuteroni. Cockcroft i Walton (dobjitnici Nobelove nagrade za fiziku 1951. godine) izveli su bombardiranjem s protonima pretvorbe mnogih atomskih jczgara od najlakših do najtežih, npr.:



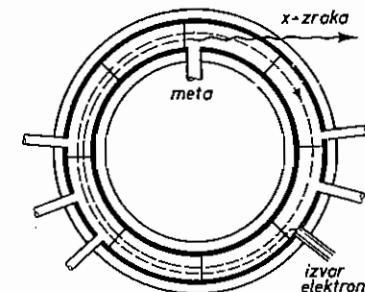
Sl. 12.7. Shema rada ciklotrona

Nekako u isto vrijeme, od 1929. do 1936. konstruirao je američki fizičar E. O. LAWRENCE (dobjitnik Nobelove nagrade za fiziku 1939. godine) drugu vrstu akceleratora za nabijene čestice, koji je nazvao *ciklotronom*. Na sl. 12.7. dan je shematski prikaz ciklotrona. On radi s mnogo nižim ali izmjeničnim naponom od oko 10 000 do 100 000 volta s visokom frekvencijom od oko  $10^7$  Hz. Takav napon visoke frekvencije dobiva se pomoću Teslina oscilatora. Ciklotron se sastoji od dviju D-elektroda koje se nalaze u evakuiranoj komori, a ova je smještena u vrlo jakom magnetskom polju. U sredinu D-elektroda ubacuju se nabijene čestice (protoni, deuteroni i  $\alpha$ -čestice). Zbog visokog izmjeničnog napona D-elektroda nastaje između njih vrlo jako električno polje, no čiji se smjer mijenja oko  $10^7$  puta u sekundi. Ubačene čestice zahvaća električno polje i ubacuje ih u unutrašnjost jedne od D-elektroda. Kako u unutrašnjosti D-elektrode ne postoji električno polje (analogno Faradayevu kavcu), to se čestica ubrzana električnim poljem kreće pod utjecajem magnetskog polja u polukrugu prema izlazu iz D-elektrode. Ako se u tom času promijeni smjer električnog

## 12.2. Umjetne nuklearne reakcije

polja, čestica će biti uvučena u unutrašnjost suprotne D-elektrode, ali sada s još većom brzinom zbog ponovnog utjecaja električnog polja. Zato je radius zakrivljenosti njezine putanje utjecajem magnetskog polja u toj suprotnoj D-elektrodi veći. Stašnim mijenjanjem smjera električnog polja čestica na ovaj način dobiva prijelazom iz jedne u drugu D-elektrodu sve veću brzinu i kreće se po spiralnoj stazi sve dalje od sredine ciklotrona. Konačno, kada je čestica postigla veliku brzinu i približila se periferiji D-elektroda, skreće se sa spiralne staze pomoću nabijene ploče (desflektora) i upravlja na metu koju želimo bombardirati.

Tako veliki ciklotron u Berkeleyu u Kaliforniji s magnetom radijusa 2,35 m i mase 4 900 tona proizvodi deuterone od 200 milijuna eV, odnosno helijeve jezgre od 400 milijuna eV (= 400 MeV). U Institutu »Ruder Bošković« u Zagrebu postoji manji akcelerator.



Sl. 12.8. Shematski prikaz sinkrotrona

Godine 1945. konstruirali su V. VEKSLER u SSSR i E. M. McMILLAN u SAD novu vrstu akceleratora. Nazvana je *sinkrotronom*. Sinkrotroni koji služe za akceleriranje elektrona ( $\beta$ -čestica), nazivaju se i *bevatroni*. Sinkrotron se sastoji od kružne evakuirane cijevi koja se nalazi u jakom magnetskom polju okomitom na ravninu cijevi (v. sl. 12.8.). Cijev djeluje kao sekundarni navoj transformatora. Kroz primarni navoj šalje se iznjenična struja. U cijev se ubacuju elektroni koji su ubrzani na energiju od oko 1 MeV na jedan od uobičajenih načina. Brzina tih elektrona vrlo je blizu brzini svjetlosti i ne mijenja se mnogo, no njihova energija i njihova masa kontinuirano rastu (prema teoriji relativnosti) u cijevi sinkrotrona. Tako cijev od svega 1,5 m u promjeru može proizvesti elektrone energije od 300 MeV. Konstruirani su i sinkrotroni za teške čestice, npr. onaj od CERN-a (Evropski centar za nuklearna istraživanja) kod Gencve u Švicarskoj, zatim u Fermijevom institutu kod Chicaga te u Brookhavenu i Berkleyu u SAD i u Serpuhovu u SSSR. Sinkrotron kod Geneve ima opseg od 27 km i proizvodi protone, elektrone i pozitrone od 3 200 milijarda eV (= 3,2 TeV). Takvi sinkrotroni nazvani su i *bevatronima* (početna slova su skraćenica za billion, što na engleskom znači milijardu, elektron-volta) i *tevatronima* (TeV). Bevatron u Berkleyu proizvodi čestice od 6 milijarda eV a »cosmotron« u Brookhavenu od 3 milijarde eV. U Serpuhovu u SSSR konstruiran je akcelerator od 70 milijarda eV.

**12.2.2. Neutroni.** Godine 1930. bombardirali su u Njemačkoj W. BOTHE i H. BECKER atome Li, Be, B, F i Al  $\alpha$ -česticama i opazili su da pri tom nastaju vrlo prodrne zrake za koje su držali da su  $\gamma$ -zrake. Godine 1932. ponovili su bombardiranje Li, Be i B u Francuskoj supruzi IRENE JOLIOT-CURIE i FREDÉRIC JOLIOT (dobjitnici Nobelove nagrade za kemiju 1935. godine) i

došli do istog zaključka da pri tom nastaju vrlo prodorne » $\gamma$ -zrake«. Međutim, kada su izložili utjecaju tih » $\gamma$ -zraka« spojeve koji sadrže vodika, npr. parafin, dobili su protone velike energije, što je nemoguće dobiti  $\gamma$ -zrakama. Osim toga, te » $\gamma$ -zrake« bile su nevidljive u Wilsonovoj komori. Dakle, vrlo prodorne zrake, koje nastaju bombardiranjem Li, Be i B s  $\alpha$ -česticama, nisu  $\gamma$ -zrake. Tu zagonetku riješio je engleski fizičar J. CHADWICK. On je ustvrdio da uz  $\gamma$ -zrake nastaju i čestice koje nemaju naboja (zbog toga su nevidljive u Wilsonovoj komori), a imaju masu jednaku masi protona (zbog toga mogu izbjegavati protone iz vodikovih spojeva). Kako te čestice nemaju električni naboje, vrlo lako prodiru kroz materiju, jer na njih ne djeluju odbojne sile jezgre kao kod pozitivno nabijenih protona, deuterona i  $\alpha$ -čestica. Zbog toga je Chadwick te čestice nazvao *neutronima* ( ${}_1^0n$ ). Dakle, nuklearnu reakciju, koja nastaje bombardiranjem, npr. berylja  $\alpha$ -česticama, možemo prikazati ovom jednadžbom:



Otkrićem neutrona dobila je nuklearna kemija vrlo efikasne »metke« za bombardiranje i najtežih atomskih jezgara, pa čak i neutronima malene energije (tzv. *spori neutroni*, koji imaju brzinu molekula), jer ih atomske jezgre uopće ne odbijaju. Kao vrlo neutrona služi u laboratoriju navedena nuklearna reakcija, koja se zbiva u staklenoj cjevčici u kojoj se nalazi smjesa radija ili radona (kao izvora  $\alpha$ -čestica) i vrlo finog praha metalnog berilija. Mnogo veća količina neutrona proizvodi se ciklotronom. U ciklotronu se proizvedu »meci« od deuterona ( ${}_1^2\text{H}$ ) i usmjere se na »teški led«, tj. smrznuti deuterij-oksid,  $\text{D}_2\text{O}$ . Pri tom nastaje izotop helija  ${}_{2}^3\text{He}$  i neutroni prema ovoj reakciji:

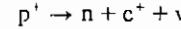


Daljnji vrlo važan izvor neutrona jest nukleaoni reaktor (uranova ili atomska peć), o kojem ćemo kasnije govoriti. Vrijeme poluraspada ( $t_{1/2}$ ) slobodnog neutrona jest 1040 s:

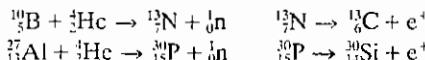


**12.2.3. Radioaktivni izotopi.** Otkrićem akceleratora za ubrzavanje električki nabijenih čestica ( $\alpha$ -čestica, protona i deuterona), kao i otkrićem neutrona bilo je omogućeno izvođenje najrazličitijih umjetnih nuklearnih reakcija. Pomoću više tisuća takvih reakcija uspjelo je do danas dobiti više od 700 raznih umjetnih vrsta atoma, izotopa koji ne postoje u prirodi. Da je to vrlo velik broj, vidi se najbolje po tome što je do sada nadeno u prirodi samo oko 300 izotopa. Ti umjetno dobiveni izotopi ne nalaze se u prirodi jer su nestabilni i radioaktivnom pretvorbom prelaze u stabilne izotope. Zbog toga govorimo kod tih izotopa o *umjetnoj radioaktivnosti*, a njih nazivamo *radionuklidima*.

Prvi slučaj umjetne radioaktivnosti otkrili su 1934. supruzi Joliot-Curie. Oni su opazili da prilikom ozračivanja bora i aluminija  $\alpha$ -česticama nastaju neutroni i pozitroni i da se emisija pozitrona nastavlja i kad prestanu djelovati  $\alpha$ -čestice. Očito je bilo da bombardiranjem jezgara bora i aluminija nastaju nove jezgre i neutroni. Te nove jezgre su nestabilne (zbog smanjenog broja neutrona) i prilikom radioaktivne pretvorbe u stabilne jezgre emitiraju pozitrone pretvorbom protona u neutron:



Odgovarajuće nuklearne reakcije jesu ove:



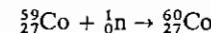
## 12.2. Umjetne nuklearne reakcije

Dakle, bombardiranjem bora  $\alpha$ -česticama nastaje radioaktivni izotop dušika, a bombardiranjem aluminija radioaktivni izotop fosfora.

Općenito možemo kazati da za razliku od Rutherfordove ( $\alpha, p$ )-reakcije (tj.  $\alpha$ -čestica izbacuje iz bombardirane jezgre proton), kod koje gotovo uvijek nastaje stabilan atom koji dolazi u prirodi, kod ( $\alpha, n$ )-reakcija nastaje radioaktivni izotop koji se raspada uz emisiju pozitrona ili elektrona (pretvorbom neutrona u proton). Osobito su pogodni za dobivanje umjetnih radioaktivnih izotopa već spomenuti spori neutroni koje atomska jezgra jednostavno uhvati i time postane nestabilna, radioaktivna. Posebne zasluge za tu vrstu nuklearnih reakcija ima talijanski fizičar E. FERMI (dobjitnik Nobelove nagrade za fiziku 1938. godine), koji je sa svojim suradnicima podvrgao utjecaju neutrona gotovo sve elemente periodnog sistema i dobio niz umjetnih radioaktivnih izotopa. Fermi je prvi proizveo *spore neutrone*, tj. neutrone male energije, tako da je primarne brze neutrone pustio kroz tvari koje sadrže mnogo vodika. Pri tom se kinetička energija brzih neutrona prenosi u elastičnom sudaru na jezgre vodika. Danas se u tu svrhu upotrebljava teška voda ( $\text{D}_2\text{O}$ ) i vrlo čist grafit.

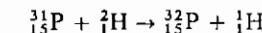
Od nuklearnih reakcija i umjetnih radioaktivnih izotopa spomenut ćemo samo nekoliko koji su našli veću primjenu u praksi bilo kao radioaktivne tvari potrebne u medicini za liječenje raka, bilo kao tzv. *radioaktivni indikatori*.

Od radioaktivnih izotopa važnih za medicinu spominjemo *radioaktivni kobalt*,  ${}_{27}^{60}\text{Co}$ . On se dobiva djelovanjem neutrona na običan metalni kobalt, koji se sastoji od jednoga jedinog stabilnog izotopa  ${}_{27}^{59}\text{Co}$ :



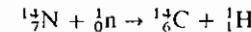
Praktički se to radi tako da se igle od čistog kobalta ili legure kobalta i nikla podvrgnu zračenju sporih neutrona u nuklearnom reaktoru.

Nadalje je važan za medicinu *radioaktivni fosfor*,  ${}_{15}^{32}\text{P}$ , koji se dobiva bombardiranjem običnog fosfora,  ${}_{15}^{31}\text{P}$ , s deuteronom od 10 MeV proizvedenim u ciklotronu:



Kazali smo da se umjetni radioaktivni izotopi upotrebljavaju kao *radioaktivni indikatori* (engl. tracers). Naime, umjetni radioaktivni izotopi, zato što imaju iste kemijske osobine kao prirodni izotopi, omogućuju način da te prirodne izotope stanovitim elemenata obilježimo primjesom radioaktivnih izotopa i tako slijedimo put tih elemenata u toku kemijskih reakcija. Potrebno je samo da pri tom mjerimo radioaktivno zračenje primješanog radioaktivnog izotopa. Tehnika rada radioaktivnim indikatorima danas je već toliko dotjerana da se ova metoda istraživanja upotrebljava u najrazličitijim područjima znanosti i tehnike.

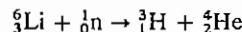
Cini se da je ipak najveća upotreba radioaktivnih izotopa kao indikatora u biologiji i medicini. Upotrebom odgovarajućih radioaktivnih izotopa mogu se pratiti biokemijski procesi u biljkama, životinjama i ljudima. U tu svrhu je osobito važan *radioaktivni ugljik*,  ${}_{6}^{14}\text{C}$ , koji se dobiva u nuklearnom reaktoru utjecajem sporih neutrona na dušik:



Praktički se to radi tako da se otopina amonij-nitrita ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) provodi kroz nuklearni reaktor. Pri tom nastali  ${}_{6}^{14}\text{C}$  nalazi se u otopini kao ion  $\text{HCO}_3^-$ , te se istaloži iz otopine kao  $\text{BaCO}_3$  pomoću  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

O radioaktivnom fosforu,  $^{32}\text{P}$ , već se govorilo. On služi, npr., i kao radioaktivni indikator prilikom ispitivanja utjecaja fosfatnih gnojiva na rast biljaka. Zatim služi za istraživanje raznih procesa metabolizma u životinja.

Da spomenemo još neke za biokemiju važne radioaktivne indikatore: radioaktivni vodik,  $^3\text{H}$ ; radioaktivni natrij,  $^{24}\text{Na}$ ; radioaktivni sumpor,  $^{35}\text{S}$ ; radioaktivni kalcij,  $^{45}\text{Ca}$ ; radioaktivno željezo,  $^{59}\text{Fe}$ ; radioaktivni jod,  $^{131}\text{I}$ , koji služi i u medicini (za liječenje žlijezde thyroide). *Radioaktivni vodik*, tritij,  $^3\text{H}$ , dobiva se u nuklearnom reaktoru djelovanjem sporih neutrona na litij:

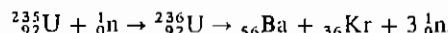


**12.2.4. Transuranski elementi.** Kazali smo da je E. FERMI prvi bombardirao atomske jezgre sporim neutronima. Kada je to učinio kod urana, opazio je da je nastao niz elemenata koji su emitirali  $\beta$ -zrak. Na temelju toga je zaključio da prema Soddy-Fajansovom zakonu radioaktivnog pomaka nastaju prilikom bombardiranja urana neutronima novi elementi nadesno od urana u periodnom sistemu, tj. elementi atomskog broja 93 i 94, tzv. *transurani*.

Ovo otkriće zainteresiralo je mnoge istraživače, a među ostalim istraživačku skupinu IRENU JOLIOT-CURIE i PAVLA SAVIĆA u Francuskoj te skupinu O. HAHNA, L. MEITNER i F. STRASSMANNA u Njemačkoj. U jesen 1937. publicirali su svoje rezultate rada I. Joliot-Curie i P. Savić, a potkraj 1938. uspjelo je i njemačkoj istraživačkoj skupini dokazati da produkti nuklearne reakcije prilikom bombardiranja urana sporim neutronima nisu transurani, već element barij s atomskim brojem 56 i kripton s atomskim brojem 36. Zbroj tih atomskih brojeva daje atomski broj urana 92. Prema tome, bombardiranjem urana neutronima cijepa se uranova jezgra na dvije jezgre inanje mase. Zbog toga je takvu vrstu nuklearne reakcije nazvala L. MEITNER (1939) *nuklearno cijepanje* ili *rascjep jezgre* (engl. nuclear fission; njem. Kernspaltung; franc. fission nucléaire). Za otkriće nuklearnog cijepanja dobio je O. Hahn 1945. Nobelovu nagradu za kemiju za 1944. godinu.

Uskoro nakon toga nađeno je da prilikom nuklearnog cijepanja ne nastaju uvijek izotopi barija i kriptona, već i različite druge kombinacije. Do sada su identificirana kao produkti cijepanja urana ništa više ni manje nego 23 različita elementa u obliku 80 različitih izotopa. Ta serija počinje cinkom (atomski broj 30), a završava gadolinijem (atomski broj 64).

Nadalje je nađeno da od tri prirodna uranova izotopa ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{234}\text{U}$ ) najlakše podliježe nuklearnom cijepanju  $^{235}\text{U}$ . Jezgra  $^{235}\text{U}$  uhvati spori neutron i time prijede u jezgru izotopa  $^{236}\text{U}$ , koja se zatim cijepa u dvije lakše jezgre, a oslobođe se 2–3 neutrona. Dakle, *nuklearno cijepanje urana* možemo prikazati ovom jednadžbom:

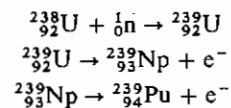


To nuklearno cijepanje izotopa  $^{235}\text{U}$  zbiva se i s brzim neutronima.

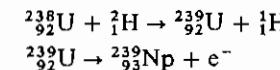
Medutim, prilikom bombardiranja izotopa  $^{238}\text{U}$  (kojeg ima u prirodnom uranu 99,3%) nuklearno cijepanje uzrokuju samo brzi neutroni. Prilikom bombardiranja sporim neutronima i neutronima srednje brzine (tzv. rezonantne brzine) jezgra  $^{238}\text{U}$  uhvati neutron i prijede u izotop  $^{239}\text{U}$  (tzv. rezonantni proces). Taj zatim prelazi uz emisiju  $\beta$ -zraka u element s atomskim brojem 93, tj. prvi transuranski element *neptunij*. Neptunij je također radioaktivан i prelazi uz emisiju

## 12.2. Umjetne nuklearne reakcije

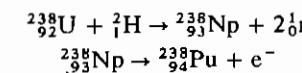
$\beta$ -zraka u element s atomskim brojem 94, *plutonij*. Dakle, nuklearne reakcije, koje se zbivaju bombardiranjem izotopa  $^{238}\text{U}$  sporim i srednje brzim neutronima, možemo prikazati jednadžbama:



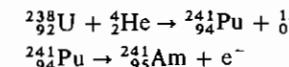
*Neptunij* su dobili američki nuklearni fizičari E. M. McMILLAN i P. H. ABELSON 1940. bombardiranjem urana brzim deuteronomima:



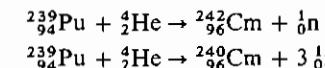
*Plutonij*, kao i daljnja četiri transuranska elementa, tj. *americij*, *curij*, *berkelij* i *kalifornij*, sintetizirao je u vremenskom razdoblju od 1940. do 1950. američki učenjak G. T. SEABORG sa svojim suradnicima. McMillan i Seaborg dobili su 1951. Nobelovu nagradu za kemiju za otkriće transuranskih elemenata. Prvi izotop plutonija proizведен je bombardiranjem urana deuteronomima:



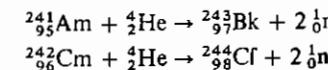
Americij je dobiven bombardiranjem urana vrlo brzim  $\alpha$ -česticama, pri čemu kao međuprodot nastaje izotop plutonija:



Bombardiranjem plutonija vrlo brzim  $\alpha$ -česticama, nastaje curij:



Berkelij i kalifornij nastaju analognim bombardiranjem vrlo brzim  $\alpha$ -česticama, i to americija, odnosno curija:



Seaborg i njegovi suradnici ispitivali su svojstva transuranskih elemenata (iako su ova posljednja četiri dobivena u izvanredno malim količinama) i našli da se oni nastavljaju na uran kao unutarnji prijelazni elementi koji popunjaju 5 f-orbitale. U najnovije vrijeme sintetizirani su (bombardiranjem teškim ionima, kao  $\text{C}^{6+}$ ) i transurani s atomskim brojevima od 99 do 103 (Es, Fm, Md, No i Lr), čime bi bio popunjeno red od 14 aktinida. Nedavno je ruskim (G. FLEROV), američkim i njemačkim (G. MÜNZENBERG) znanstvenicima uspjelo dobiti elemente s atomskim brojevima 104 (kurchatovium ili rutherfordium), 105 (hahnium), 106 (seaborgium), 107 (nielsbohrium), 108 (hassium) i 109 (meitncrium).

Internacionalna unija za čistu i primjenjenu kemiju predložila je *sistematska imena i simbole* za elemente s atomskim brojem većim od 100. Time nije isključena

mogućnost da otkrivači elemenata predlože i trivijalna imena (što je učinjeno za elemente s atomskim brojem od 101 do 109), od kojih su usvojena ona za elemente s atomskim brojem 101, 102 i 103.

Sistematsko ime elementa s atomskim brojem većim od 100 izvodi se izravno iz atomskog broja pomoću ovih numeričkih korijena:

0 = nil	3 = tri	6 = hex	9 = enn
1 = un	4 = quad	7 = sept	
2 = bi	5 = pent	8 = oct	

Ime elementa završava se nastavkom ium, odnosno nastavkom um ako se nastavlja na korijen koji završava slovom i.

Simbol elementa nazvanog sistematskim imenom sastoji se od tri početna slova numeričkih korijena njegova imena. Dakle:

Atomski broj	Ime	Simbol	Atomski broj	Ime	Simbol
101	unnilunium	Unu	106	unnilhexium	Unh
102	unnilbium	Unb	107	unnilseptium	Uns
103	unniltrium	Unt	108	unniloctium	Uno
104	unnilquadium	Unq	109	unnilennium	Une
105	unnilpentium	Unp	110	ununnilium	Uun

U imenu elementa izgovara se (naglašuje se) svaki korijen zasebno, na primjer: un-nil-un-iium, un-nil-okt-iium, un-un-nil-iium itd.

Internacionalna unija za čistu i primjenjenu fiziku predlaže (prema preporuci G. T. Seaborga), da se kemijski elementi kojih je  $Z > 100$  jednostavno nazivaju i simboliziraju odgovarajućim atomskim brojem  $Z$ . Na primjer, element čiji je  $Z = 106$  naziva se »element 106«, a njegov je simbol (106) i simbol nuklida je  $^{263}_{106}\text{Xx}$ .

## 12.3. NUKLEARNE LANČANE REAKCIJE I PROIZVODNJA NUKLEARNE ENERGIJE

**12.3.1. Stabilnost atomske jezgare.** Vrlo točnim određivanjem mase izotopa (pomoću spektrografa masa) nadeno je da one nisu jednakе zbroju masa protona i neutrona sadržanih u atomske jezgri. Tako je, npr., masa helijeva atoma  $4,00260\ m_u$ . Kako se helijev atom sastoji od dva vodikova atoma (tj. 2 protona + 2 elektrona) i dva neutrona, a masa vodikova atoma je  $1,0078\ m_u$  i neutrona  $1,0087\ m_u$ , to bi masa helijeva atoma morala biti:

$$2 \cdot m_s(^1\text{H}) + 2 \cdot m_n = (2 \cdot 1,0078\ m_u) + (2 \cdot 1,0087\ m_u) = 4,0330\ m_u.$$

Prema tome, prilikom nastajanja helijeva atoma iz vodikova atoma i neutrona dolazi do *gubitka mase* od

$$2m_s(^1\text{H}) + 2m_n - m_s(^4\text{He}) = 4,0330\ m_u - 4,0026\ m_u = 0,0304\ m_u.$$

Isto tako su i mase ostalih težih atoma manje nego što odgovara masi vodikova atoma i neutrona, kad bi od njih bili sastavljeni.

Gubitak mase koji je vezan za stvaranje težih atoma iz vodikovih atoma i neutrona uzrokovan je velikom egzotermnošću nuklearnih procesa.

## 12.3. Nuklearne lančane reakcije

Drugim riječima, prilikom stvaranja težih atoma iz vodikovih atoma i neutrona oslobođa se energija — *energija vezanja* — koja je ekvivalentna gubitku mase, tj.  $E = mc^2$ . Što je veća oslobođena energija, tj. što je veći gubitak mase, to je stabilniji teški atom, odnosno njegova jezgra.

Hoćemo li uspoređivati stabilnost atomskih jezgara, moramo dati gubitak mase, odnosno energiju vezanja po jednom nukleonu za svaku atomsku jezgru. No, kako su relativne atomske mase izotopa ( $A_i$ ) vrlo blizu cijelim jezgrom, t.j. masenom broju ( $A$ ), to se umjesto gubitka mase uzima (prema Astone) višak mase ( $A$ ), t.j. razlika između mase izotopa ( $m_i$ ) i mase koja odgovara masenom broju ( $A \cdot m_u$ ). Prema tome, kao karakteristika stabilnosti atomske jezgre služi odnos:

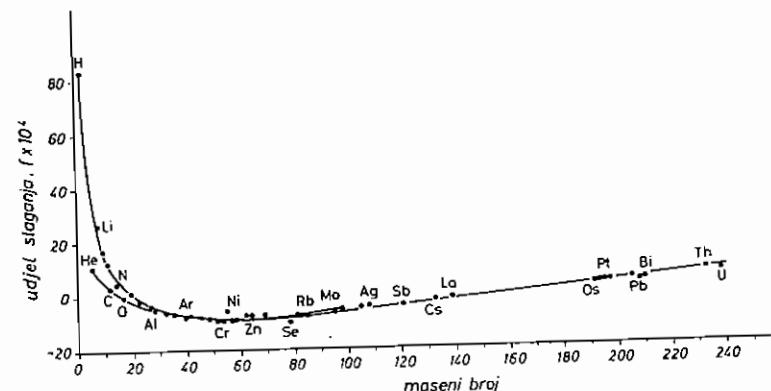
$$f = \frac{m_a - A \cdot m_u}{A \cdot m_u} = \frac{\Delta}{A \cdot m_u} \quad (12-13)$$

ili (jer je  $m_a = A_i \cdot m_u$ ):

$$f = \frac{A_i - A}{A},$$

koji se naziva *udjel slaganja*. Kako su relativne atomske mase izotopa kojih je maseni broj manji od 20 i veći od 180 veće od masenog broja, to je njihov udjel slaganja pozitivan. Obratno, relativne atomske mase izotopa kojih je maseni broj između 20 i 180 manje su nego maseni broj, te je njihov udjel slaganja negativan. Stavimo li udjel slaganja (odnosno  $f \cdot 10^4$ ) kao ordinatu, a maseni broj kao apscisu u koordinatni sustav, dobijamo *kribulju udjela slaganja* prikazanu na sl. 12.9.

Vidimo da elementi prve dugе periodе periodnog sistema, između kroma i cinka, leže kod minimuma krivulje, te su prema tome *najstabilniji*. Maksimum stabilnosti ima krom ( $f_{Cr} = -7,9 \cdot 10^{-4}$ ). Osim toga, vidimo diskontinuiranost krivulje kod helija. On leži mnogo niže nego njegovi susjedi. Znači, helijeva jezgra je stabilna, te imamo tumačenje zbog čega su baš  $\gamma$ -čestice produkt radioaktivnog raspada.



Sl. 12.9. Krivulja udjela slaganja elemenata

Iz krivulje udjela slaganja vidimo da se energija mora oslobođati pri svakoj nuklearnoj reakciji kod koje nastaju atomske jezgre koje leže u području minimuma krivulje. Dakle, energija se oslobođava prilikom nuklearne reakcije stapanja atomskih jezgara s atomskim brojem manjim od 20. Isto tako, energija se oslobođava prilikom raspada, odnosno cijepanja atomskih jezgara s atomskim brojem većim od 180. Ta energija koja se oslobođava u nuklearnim reakcijama naziva se *nuklearnom energijom* ili *atomskom energijom*. No, čini se da bi najbolje odgovarao naziv *materijalna energija* (engl. material energy), jer se ta energija stvara prilikom uništenja mase, a ne samim pregrupiranjem nukleona.

Iz Einsteinove jednadžbe

$$E = mc^2$$

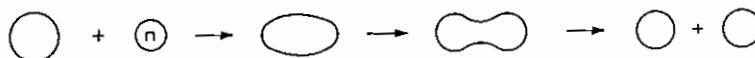
možemo izračunati kolika se energija oslobođava uništenjem 1 grama materije:

$$\begin{aligned} E &= m \cdot c^2 \\ &= 10^{-3} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 9 \cdot 10^{13} \text{ J} \end{aligned}$$

Kako je to velika količina energije, možemo predvići na ovaj način: Uzmemo li da 1 kg dobrog ugljena daje količinu energije otprilike  $3 \cdot 10^4 \text{ kJ}$ , onda je količina energije koja se dobiva uništenjem tek 1 grama materije ekvivalentna sa:

$$\frac{9 \cdot 10^{10} \text{ kJ}}{3 \cdot 10^4 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot 10^3 \text{ kg t}^{-1}} = 3 \cdot 10^3 \text{ t ugljena.}$$

Pitanje je sada što je zapravo priroda te goleme energije koja se oslobođava prilikom nuklearnih reakcija. Kazali smo da se nukleoni teških jezgara drže zajedno nuklearnim silama koje nisu coulombske prirode (elektrostatske prirode), već su uzrokovanе stalnom transformacijom protona u neutron (i obratno) stvaranjem i uništavanjem mezona. Te »sile izmjene« vrlo su jake na maloj udaljenosti ( $10^{-15} \text{ m}$ ), ali vrlo brzo opadaju s povećanjem udaljenosti. S druge strane, postoje u atomske jezgri i odbojne coulombske sile između prisutnih protona, koje djeluju nasuprot stabilnosti jezgre. Prema tome, što jezgra sadrži više protona, tj. što je teža, to je nestabilnija. Uhvatili takva teška atomska jezgra neutron, svi njezini nukleoni počnu vibrirati. Posljedica vibriranja jezgre jest stalno mijenjanje njezina oblika. Ako u određenom momentu jezgra poprima dugoljast oblik, »sile izmjene« koje drže zajedno nukleone smanje se mnogo jače (jer djeluju saino na vrlo malenim udaljenostima) od coulombskih odbojnih sila. Zbog toga odbojne coulombske sile nadvladaju privlačne »sile izmjene« i atomska jezgra se cijepa. Shematski bi mogli prikazati taj proces cijepanja atomske jezgre ovako:



Pretpostavimo li sada da je oslobođena energija cijepanja atomske jezgre upravo uzrokovana odbojnim coulombskim silama, onda je možemo lako izračunati, jer je jednaka potencijalnoj energiji dvaju naboja na udaljenosti  $10^{-14} \text{ m}$  (dimenzija jezgre!), pa je prema jednadžbi (3-7):

### 12.3. Nuklearne lančane reakcije

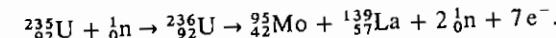
$$E_{\text{pot}} = k \frac{e_1 \cdot e_2}{r} = 9 \cdot 10^9 \text{ J m C}^{-2} \frac{e_1 \cdot e_2}{10^{-14} \text{ m}} \approx 10^{24} \text{ J C}^{-2} \cdot e_1 \cdot e_2.$$

Tako za slučaj nuklearnog cijepanja uranove jezgre, s nabojem  $92e$ , na bariju jezgru, s nabojem  $56e$  i kriptonovu jezgru, s nabojem  $36e$ , potencijalna je energija jednaka:

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} &= 10^{24} \text{ J C}^{-2} \cdot 56 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 36 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ J} \\ &= 5 \cdot 10^{-11} \text{ J} / 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 3 \cdot 10^8 \text{ eV}, \end{aligned}$$

tj. prilikom nuklearnog cijepanja jezgre urana oslobođava se energija otprilike 300 milijuna eV.

Da vidimo sada kako se dobivena energija slaže s energijom izračunatom iz gubitka mase nastalog cijepanjem izotopa  $^{235}_{92}\text{U}$ , npr., na izotope  $^{95}_{42}\text{Mo}$  i  $^{139}_{57}\text{La}$  prema jednadžbi:



Dakle, ukupna masa reaktanata jest:

$$\frac{m_a({}^{235}_{92}\text{U})}{m_n} = \frac{235,049 m_u}{1,009 m_u} = \frac{236,058 m_u}{236,058 m_u}$$

a ukupna masa produkata cijepanja jest:

$$\begin{aligned} m_a({}^{95}_{42}\text{Mo}) &= 94,915 m_u \\ m_a({}^{139}_{57}\text{La}) &= 138,911 m_u \\ 2m_n &= \frac{2,017 m_u}{235,843 m_u} \end{aligned}$$

tj. gubitak mase prilikom nuklearnog cijepanja jezgre  $^{235}_{92}\text{U}$  iznosi  $0,215 m_u$ . Toj masi odgovara energija od:

$$\begin{aligned} E &= 0,215 \cdot 1,660 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \\ &= 3,212 \cdot 10^{-11} \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2} \\ &= 3,212 \cdot 10^{-11} \text{ J} \\ &= 3,212 \cdot 10^{-11} \text{ J} / 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J eV}^{-1} \\ &= 2,005 \cdot 10^8 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Dobiveni rezultat dobro se slaže u redu veličine ( $10^{-11} \text{ J}$  odnosno  $10^8 \text{ eV}$ ) s onim prethodno izračunatim iz  $E_{\text{pot}}$ . Odatle izlazi da oslobođena nuklearna energija po molu izotopa  $^{235}_{92}\text{U}$  iznosi:

$$\begin{aligned} E &= 3,212 \cdot 10^{-11} \text{ J} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &= 1,935 \cdot 10^{13} \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

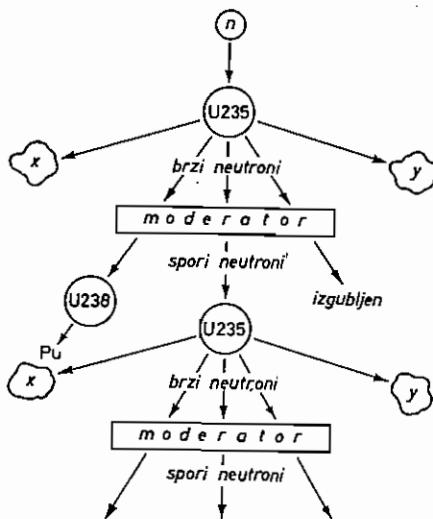
Kako je eksperimentalno nađeno (kalometrijskim mjeranjem) da se prilikom nuklearnog cijepanja urana oslobođava toplina otprilike  $2 \cdot 10^{13} \text{ J}$  po molu, to i opet vidimo vrlo dobro slaganje s teorijom.

Provđemo li, uspoređivanja radi, analogni račun kao prije, dobijemo da prilikom nuklearnog cijepanja množine urana 1 mol nastaje ista količina energije kao i pri izgaranju 600 t ugljena:

$$\frac{2 \cdot 10^{10} \text{ kJ}}{3 \cdot 10^4 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot 10^3 \text{ kg t}^{-1}} \approx 600 \text{ t.}$$

Zbog toga su nuklearni tehnolozi nakon otkrića nuklearne energije nastojali konstruirati postrojenja za njezinu upotrebu, tzv. nuklearne reaktore. S druge strane, vojni krugovi su posebnu pažnju obratili primjeni nuklearne energije u razorne svrhe, te su konstruirane tzv. atomske bombe. Mi ćemo dalje spomenuti samo glavna načela i nuklearne reakcije na kojima se temelje nuklearni reaktori i atomska, odnosno vodikova bomba.

**12.3.2. Nuklearne lančane reakcije.** Vidjeli smo da svaki neutron koji izaziva nuklearno cijepanje uranova izotopa  $^{235}\text{U}$  oslobada dva do tri neutronska. Ako sada svaki od nastalih sekundarnih neutrona dalje izazove cijepanje po jednom atomu  $^{235}\text{U}$ , vidimo da prvobitno cijepanje jednog jedinog atoma može izazvati u vrlo kratkom vremenu ( $10^{-6}$  s) cijelu bujicu novih cijepanja, tj. nastaje *nuklearna lančana reakcija* (v. sl. 12.10).



Sl. 12.10. Shematski prikaz kontrolirane nuklearne lančane reakcije u nuklearnom reaktoru

Analogne nuklearne lančane reakcije nastaju i kod plutonijeva izotopa  $^{239}\text{Pu}$ , kao i kod torijeva izotopa  $^{232}\text{Th}$ , ako su izloženi utjecaju neutrona. Kako se prilikom tih lančanih reakcija, kako smo vidjeli, osloboda golema energija to nam uran-235, plutonij-239 i torij-232 služe kao izvori nuklearne energije u industrijske i vojne svrhe, već prema tome je li nuklearna lančana reakcija kontrolirana (nuklearni reaktor) ili nekontrolirana (atomska bomba).

Nekontrolirana nuklearna lančana reakcija ne može se zbirati u prirodnom uranu, koji se uglavnom sastoji od izotopa  $^{238}\text{U}$ , a množinski udio  $^{235}\text{U}$  je tek 0,72% uz prilične količine nečistoća. Padnu li neutroni (a kao produkata kozmičkog zračenja i načina ih dosta u atmosferi i Zemljinoj kori) na prirodnji uran

### 12.3. Nuklearne lančane reakcije

dolazi do nuklearnog cijepanja pojedinih atoma  $^{235}\text{U}$ , ali nuklearna lančana reakcija ne može se zbirati, jer ejepanjem nastali sekundarni neutroni:

(a) budu uhvaćeni od jezgara izotopa  $^{238}\text{U}$  kao srednje brzi neutroni, pri čemu nastaje kako znamo, izotop plutonija  $^{239}\text{Pu}$  bez daljnog oslobođanja neutrona. Naime, prvobitno nastali neutroni prilikom ejepanja  $^{235}\text{U}$  imaju vrlo veliku energiju, ali ona se vrlo brzo smanjuje zbog sudara s uranovim jezgrama i jezgrama prisutnih nečistoća. Kada neutroni na taj način dostignu srednju brzinu, uhvate ih jezgre  $^{238}\text{U}$ , tako da im se brzina ni ne može smanjiti na brzinu sporih neutrona koji bi izazvali cijepanje dalnjih jezgara  $^{238}\text{U}$ .

(b) budu uhvaćeni od jezgara prisutnih nečistoća i ne stoje na raspolažanju nuklearnom cijepanju izotopa  $^{235}\text{U}$ .

(c) pobegnu iz malih komada urana a da uopće ne izazovu cijepanje  $^{235}\text{U}$ .

Želimo li, dakle, iskoristiti prirodni uran kao izvor nuklearne energije, moramo upotrijebiti vrlo čist uran, moramo smanjiti brzinu cijepanjem nastalih neutrona ispod kritične srednje brzine i, konačno, moramo upotrijebiti dovoljno velik uzorak urana, koji će dopustiti da tek malo neutrona pobegne, a da ne izazove nuklearno cijepanje izotopa  $^{235}\text{U}$ .

**12.3.3. Nuklearni reaktor.** *Nuklearni reaktor* ili *atomska peć* ili *uranova peć* jest postrojenje u kome su uvjeti nuklearnog cijepanja tako kontrolirani da se lančana reakcija upravo podržava. Znači, od svakog neutrona koji cijepa uranovu jezgru samo jedan jedini od sekundarnih neutrona, nastalih cijepanjem, smije izazvati daljnje ejepanje (v. sl. 12.10). Ako je taj broj nešto manji od jedan, lančana reakcija prestaje, odnosno nuklearni reaktor prestaje funkcionirati. Obratno, ako je taj broj nešto veći od jedan, reakcija više nije kontrolirana i nagli porast broja cijepanja dovede do raspada, odnosno uništenja postrojenja.

Zbog toga se nuklearni reaktor sastoji od ova tri glavna dijela:

- (a) izvora nuklearne energije;
- (b) usporivača neutrona, tzv. moderatora;
- (c) sredstva za apsorpciju suvišnih neutrona.

Kao izvor nuklearne energije služi vrlo čist prirodni uran.

Kao moderatori upotrebljavaju se najčešći grafit i teška voda.

Kao sredstvo za apsorpciju suvišnih neutrona upotrebljava se metalni kadmij, a može poslužiti i bor.

Prvi nuklearni reaktor izradio je 1942. već spomenuti talijanski fizičar E. FERMI sa svojim suradnicima na sveučilištu u Chicagu. No, zadaća ove prve atomske peći nije bila da proizvodi energiju, već plutonij iz izotopa urana  $^{238}\text{U}$  počinjući lančane reakcije ejepanja izotopa  $^{235}\text{U}$ , koji se uz  $^{238}\text{U}$  nalazi prisutan u prirodnom uranu.

Takav nuklearni reaktor sastoji se od koke grafsita, u koju su unetnuti štapovi prirodnog urana. Tako je uran stalno obavijen slojem moderatora, koji smanjuje brzinu neutrona nastalih u uranovu štapu, te neutroni s brzinom manjom od kritične rezonantne brzine ulaze u slijedeći uranov štap i u njemu izazivaju nuklearno cijepanje urana-235.

Reaktor je dovoljno velik, tako da od neutrona koji su nastali u njegovu središtu tek neznatan dio izade a da nije izazvao lančanu reakciju.

Za kontrolu lančane reakcije nalaze se u reaktoru kadmijevi štapovi, koji se automatskim mehaničkim uređajem vertikalno spuštaju i dižu, te tako upravo podržavaju lančanu reakciju. Ako se reakcija počne ubrzavati, kadmijevi štapovi se nešto spuste. Obratno, ako reakcija počne jenjavati, štapovi se nešto podignu. Kako se prilikom nuklearnog cijepanja urana-235 časovito ne oslobode svi neutroni, već unutar vremenskog intervala od 1 minute, ta činjenica upravo omogućuje ovu automatsku mehaničku regulaciju s pomoću kadmijevih štapova.

Energija koja je oslobođena prilikom nuklearnog cijepanja dobiva se u obliku topline. Ova se odvodi iz reaktora pomoću izmjenjivača topline i dalje pretvara u mehanički rad, odnosno u električnu energiju.

Na sl. 12.10. shematski je prikazana kontrolirana reakcija u nuklearnom reaktoru. Kako smo već naglasili, samo jedan od sekundarnih neutrona služi za podržavanje lančane reakcije nuklearnog cijepanja urana-235. Ostale neutronne djelomično hvataju jezgre urana-238 i radioaktivnom pretvorbom uz zračenje  $\beta$ -zraka prelazi uran-238 u plutonij-239, a preostali dio neutrona apsorbira kadmij. Na taj način nuklearni reaktor proizvodi uz toplinsku energiju i daljnju nuklearnu sirovину plutonij. Osim toga, atomska peć služi i za proizvodnju radioaktivnih izotopa, koji nastaju, kako smo već spomenuli, djelovanjem neutrona na prirodne neradioaktivne izotope.

Tako nuklearni reaktor kod Hanforda u SAD daje energiju od 2,5 milijuna kilovata, što odgovara dnevnoj produkciji od 2,5 kg plutonija. Prva naša (i slovenska) nuklearna elektrana izgrađena je kod Krškog.

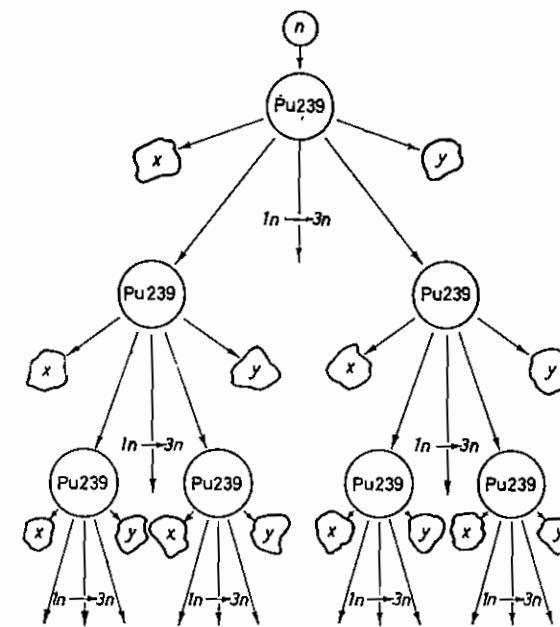
**12.3.4. Atomska bomba.** Spori neutroni izazivaju nuklearno cijepanje urana-235 i lančanu reakciju, pod čijim utjecajem se uzorak urana raspada u komade, ali ne tako eksplozivno kako je potrebno kod jedne bombe. Takvo eksplozivno nuklearno cijepanje urana-235 i plutonija-239 izazivaju *brzi neutroni* (v. sl. 12.11). Prema tome, za eksplozivnu, tj. nekontroliranu nuklearnu lančanu reakciju, potrebno je da se sekundarni neutroni ne usporavaju ni uranom-238 ni nečistoćama. Zbog toga moraju biti ispunjeni ovi uvjeti:

- (a) uran-235 mora biti slobodan od urana-238, ili se mora upotrijebiti čisti plutonij-239 (dobiven u reaktoru);
- (b) nečistoće u uranu ili plutoniju moraju biti potpuno uklonjene;
- (c) količina urana ili plutonija mora biti takva da tek malen dio sekundarnih neutrona može pobjeći ne izazvavši nuklearno cijepanje.

Ovaj treći uvjet ima osnovnu važnost za konstrukciju atomske bombe. Ako je masa »nuklearnog eksploziva« u atomskoj bojni premalena, ne može doći do eksplozivnog nuklearnog cijepanja, jer previše neutrona pobegne iz uzorka, a da nisu izazvali lančanu reakciju. Čim pak masa »nuklearnog eksploziva« dostigne kritičnu veličinu, dolazi do spontane eksplozije. Ta je *kritična masa* između 2 i 100 kg. Prema tome, atomska bomba sastoji se od dviju odijeljene inase »nuklearnog eksploziva«, od kojih je svaka ispod kritične mase, a zajedno imaju veću masu od kritične. Eksplozija atomske bombe obavlja se tako da se obje odijeljene mase pomoću jakog detonatora jedna u drugu komprimiraju (upucaju).

Atomska bomba (prvu je izradio američki fizičar J. R. OPPENHEIMER) detonira uz oslobadanje energije koja je jednaka detonaciji otprilike 100 000 tona eksploziva TNT.

Iz ovog što smo naveli proizlazi da je veličina atomske bombe ograničena kritičkom masom. Međutim, to ograničenje nečinimo kod vodikove bombe.



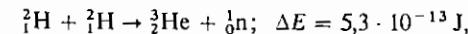
Sl. 12.11. Shematski prikaz nekontrolirane nuklearne reakcije u atomskoj bombi

**12.3.5. Vodikova bomba.** Kazali smo da spajanjem 2 vodikova atoma i 2 neutrona u atom helija dolazi do gubitka mase od  $0,0304 \text{ m}_\text{u}$ , tj. prilikom nastajanja 1 mola ( $\approx 4 \text{ g}$ ) helija uništi se  $0,0304 \text{ g}$  materije, a osloboda se golema energija od oko

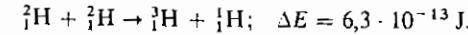
$$0,03 \text{ g} \cdot 9 \cdot 10^{10} \text{ kJ g}^{-1} = 2,7 \cdot 10^9 \text{ kJ.}$$

Na takvim nuklearnim egzotermnim procesima spajanja vodikovih atoma u helijeve atome osniva se vodikova bomba i nastajanje energije u Suncu i zvijezdama.

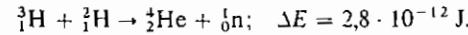
Od nuklearnih reakcija sinteze helija iz vodika, tzv. *nuklearno stapanje* (engl. nuclear fusion), dolaze u obzir ove: Nuklearnim stapanjem deuterijevih jezgara nastaje izotop helija  $^3\text{He}$  uz oslobadanje energije od 320 milijuna kJ po molu helija:



odnosno  $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ J} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{11} \text{ J mol}^{-1}$ . Nešto veća energija osloboda se, kada tom reakcijom deuterona nastaje vodikov izotop masenog broja 3, tricij:

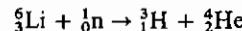


Međutim, mnogo veća energija osloboda se nuklearnom reakcijom tricija i deuterija, pri čemu nastaje helij:



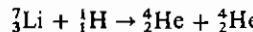
No, da može uopće doći do navedenih nuklearnih reakcija, moraju jezgre  $^2\text{H}$  i  $^3\text{H}$  imati takve brzine da mogu svladati uzajamne odbojne sile. Drugim riječima, želimo li da dođe do spomenutih reakcija, moramo dovođenjem energije dignuti jezgre na vrlo visok energijski nivo, analogno kao što to moramo učiniti, recimo, plamenom ili električnom iskrom ako želimo da dođe do eksplozivnog spajanja vodika i kisika. Zbog temperature od nekoliko milijuna stupnjeva termička brzina vodikovih atoma tako je velika da može doći do nuklearnog stapanja — tzv. *termonuklearne reakcije*. Kako se time oslobađa golema energija, temperatura se još više diže. Posljedica je ubrzano, tj. eksplozivno nuklearno stapanje cijelog prisutnog deuterija i tricia.

Takve goleme temperature od otprilike 20 milijuna stupnjeva potrebne za nuklearno stapanje, imamo u središtu eksplozije atomske bombe. Prema tome, vodikova bomba može se sastojati od atomske bombe kao detonatora, oko koje se nalazi smjesa deuterija i tricia. Velika »prednost« takve bombe (engl. hydrogen bomb) jest u tome što joj veličina teoretski nije ograničena. Ona ovisi samo o raspoloživoj količini deuterija i tricia. No tricij je radioaktivni izotop s vremenom poluraspada od svega 12 godina. Osim toga, može se dobiti u većim količinama samo u nuklearnom reaktoru, tj. na račun prirodnog urana, npr. reakcijom sporih neutrona s litijem:



S deuterijem situacija je mnogo povoljnija, jer se lako dobija frakcijskom elektrolizom obične vode. Naime, elektrolizom obične vode prvenstveno izlazi laki vodik, a teški vodik koncentririra se u preostaloj tekućini.

Međutim, postoji i druga mogućnost konstrukcije vodikove bombe koja se osniva na termonuklearnoj reakciji:



prilikom koje dolazi do gubitka mase od 0,231% (prilikom cijepanja  $^{235}\text{U}$  dolazi do gubitka mase od 0,091%). Predloženo je da se ovakva vodikova bomba konstruira tako da se atomska bomba kao detonator stavi u litij-hidrid, koji upravo sadrži litij i vodik u pravilnom odnosu.

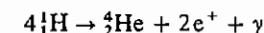
Do danas konstruirane vodikove bombe (prvu je konstruirao američki fizičar E. TELLER) jače su od obične atomske bombe otprilike tisuću puta, tj. detoniraju s energijom ekvivalentnom detonaciji od nekoliko desetaka milijuna tona TNT (tzv. megatonske bombe).

Tako zvana *neutronска бомба* jest vodikova bomba, kod koje 80% oslobođene nuklearne energije nosi neutronsko zračenje, a samo 20%  $\alpha$ -zračenje. To izvanredno »tvrdok neutronsko zračenje lako prolazi kroz beton, čelik i druge tvari i ne oštećeće predmete. Međutim, u živim stanicama sukobljavaju se neutroni s atomima vodika, predaju im energiju i tako dolazi do kidanja lanaca molekula. Na taj način neutronsko zračenje uništava staničnu tvar i ubija ljude i sve ostalo živo.

Na žalost, ta velika nuklearna energija, koja se oslobađa prilikom nuklearnog stapanja vodika, ne može se zasad upotrijebiti u mirnodopske svrhe. Naime, temperaturu od 20 milijuna stupnjeva možemo postići samo u vremenskom intervalu od jedne milijuntinke sekunde (eksplozija atomske bombe) i nemoguća je kontrolirana reakcija.

**12.3.6. Stvaranje energije u Suncu i zvijezdama.** Sunce i zvijezde gigantski su laboratorijski u kojima se zbivaju termonuklearne reakcije uz oslobođenje goleme energije, koja se zrači u svemir.

Već su 1938. C. F. WEIZSÄCKER i H. A. BETHE neovisno izračunali energiju zračenja Sunca, koja se poklapa s izmjerrenom, i to na osnovi sumarne termonuklearne reakcije:



tj. 4 protona spajaju se u helijevu jezgru uz emisiju pozitrona i  $\gamma$ -zraka. Kao »katalizator« ove reakcije fungiraju ugljikova i dušikova jezgra, a osim toga u međureakcijama sudjeluju i jezgre kisika (tzv. *ugljikov ciklus*). Gubitak mase prilikom navedene nuklearne reakcije iznosi

$$4m_a(\text{H}) - [m_a(\text{He}) + 2m_e] = (4 \cdot 1,00783 m_u) - [4,00260 m_u + \\ + (2 \cdot 0,00055 m_u)] = 0,0276 m_u$$

Taj gubitak mase ekvivalentan je energiji od

$$E = 0,0276 \cdot 1,660 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \\ = 4,123 \cdot 10^{-12} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \\ = 4,123 \cdot 10^{-12} \text{ J},$$

odnosno po molu helija oslobodi se energija od

$$4,1 \cdot 10^{-12} \text{ J} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ J mol}^{-1}.$$

Drugim riječima, energiju od  $2,5 \cdot 10^{12}$  kJ zrači Sunce kada se samo 4 g vodika pretvore u helij. H. A. Bethe dobio je Nobelovu nagradu za fiziku u 1967. godini za doprinos teoriji nuklearnih reakcija, a posebno s obzirom na stvaranje energije u zvijezdama.

## 12.4. PRIMJERI I ZADACI

Brzina radioaktivnog raspada pripada reakcijama prvog reda za koje vrijedi opći izraz:

$$2,303 \log \frac{N_t}{N_0} = -kt,$$

gdje je  $N_0$  broj atoma radioaktivnog nuklida na početku, a  $N_t$  jest broj atoma tog radioaktivnog nuklida nakon vremena  $t$ . Na kraju razdoblja vremena poluraspada ( $t_{1/2}$ ) broj atoma neraspadnutog nuklida ( $N_t$ ) jednak je polovini početnog broja atoma ( $N_0$ ). Odnosno, kada je  $t = t_{1/2}$ , tada je  $N_t = N_0/2$ . Odатle dobivamo:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \text{ ili } t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}$$

jer je  $\lambda$  simbol za konstantu raspada.

**Primjer 1.**

Množinski, odnosno brojevni udio (v. str. 388) raspadnutog radioaktivnog nuklida nakon 21 minuta iznosi 0,95. Koliko je vrijeme poluraspada toga radioaktivnog nuklida?

**Rješenje:**

Množinski, odnosno brojevni udio neraspadnutog radioaktivnog nuklida nakon 21,0 minuta iznosi 0,95, odnosno  $N_t/N_0 = 0,95$ . Najprije treba izračunati konstantu raspada  $\lambda$ , a zatim vrijeme poluraspada  $t_{1/2}$ :

$$\begin{aligned} 2,303 \log 0,95 &= -\lambda \cdot 21,0 \text{ min} \\ \lambda &= -\frac{2,303(-0,0223)}{21,0 \text{ min}} = 0,00245 \text{ min}^{-1} \\ t_{1/2} &= \frac{0,693}{\lambda} = \frac{0,693}{0,00245 \text{ min}^{-1}} \end{aligned}$$

**Primjer 2.**

Ako vrijeme poluraspada  $^{226}\text{Ra}$  iznosi 1 620 godina, kolika je masa radija koji mora biti prisutan da bi se osigurala aktivnost radioaktivnog izvora od  $3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ ?

**Rješenje:**

$3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$  ( $\text{Bq} = \text{s}^{-1}$ ) znači da je aktivnost radioaktivnog izvora  $3,7 \cdot 10^{10}$  raspada u sekundi. Broj raspada u sekundi, tj. brzina raspada jednaka je  $v = \lambda \cdot N$ , gdje je  $N$  broj prisutnih atoma. Budući da je broj raspada izražen u sekundama, to i  $\lambda$  mora biti izražena u  $\text{s}^{-1}$ . Pretpostavlja se da je za svaki raspad potreban po jedan atom. Dakle,

$$\lambda = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{1\,620 \text{ a} \cdot 365 \text{ d a}^{-1} \cdot 24 \text{ h d}^{-1} \cdot 60 \text{ min h}^{-1} \cdot 60 \text{ s min}^{-1}} = 1,356 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

Brzina raspada je:

$$v = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} = (1,356 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}) \cdot N$$

Odatle je broj prisutnih atoma:

$$N = \frac{3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}}{1,356 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}} = 2,73 \cdot 10^{21},$$

pa je množina atoma Ra:

$$n = N/L = \frac{2,73 \cdot 10^{21}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Potrebna masa Ra je:

$$m = n \cdot M = (4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (2,26 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1}) = 1,024 \text{ g}.$$

Metoda za određivanje starosti uzorka koji sadrže ugljik temelji se na činjenici da je radioaktivni izotop ugljika  $^{14}\text{C}$   $\beta$ -emiter s vremenom poluraspada 5 730 godina. Taj radioaktivni izotop ugljika nastaje djelovanjem kozmičkog zračenja na dušik iz atmosfere. Za taj izotop se pretpostavlja da je postigao ravnotežno stanje, tj. nastaje istom brzinom kojom se raspada. Prema tome, u atmosferi odavno postoji stalni odnos  $^{14}\text{CO}_2$  i  $^{12}\text{CO}_2$ . Živi organizmi koji sadrže ugljik također sadrže isti odnos  $^{14}\text{C}$  i  $^{12}\text{C}$ . Prestankom života takvog organizma odnos  $^{14}\text{C}$  i  $^{12}\text{C}$  se smanjuje zbog raspada  $^{14}\text{C}$ .

**12.4. Primjeri i zadaci****Primjer 3.**

Uzorak drvenog ugljena nađen u nekoj spilji pokazivao je množinski omjer  $n(^{14}\text{C})/n(^{12}\text{C})$  koji je bio smanjen za 0,75 u odnosu na stalni množinski omjer. Kolika je starost tog uzorka?

**Rješenje:**

Potrebno je najprije izračunati konstantu raspada ( $\lambda$ ):

$$\lambda = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5\,730 \text{ a}} = 1,209 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}.$$

Ako je množinski omjer  $n(^{14}\text{C})/n(^{12}\text{C})$ , taj omjer mogao se smanjiti samo smanjenjem  $n(^{14}\text{C})$ . To dalje znači da je množina neraspadnutog  $^{14}\text{C}$ ,  $n(^{14}\text{C})$ , ili  $N(^{14}\text{C})$ , u odnosu na početni  $^{14}\text{C}$  ( $n(^{14}\text{C})_0$ ) ili  $N(^{14}\text{C})_0$  smanjena na 0,25. Uvrstimo tu vrijednost u opći izraz za brzinu reakcije radioaktivnog raspada:

$$2,303 \log 0,25 = -1,209 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1} \cdot t$$

pa dobivamo:

$$t = \frac{2,303 \log 0,25}{-1,209 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}} = 11,5 \cdot 10^3 \text{ godina}.$$

**Primjer 4.**

Prilikom nastajanja helijeva atoma od dva vodikova atoma i dva neutrona dolazi do gubitka mase od  $0,0304 \text{ m}_u$ . Izračunajte: a) energiju koja se oslobađa po jednom atomu helija (u J i MeV), b) energiju vezanja po jednom nukleonu jezgre helija (u MeV), c) energiju koja se oslobađa po jednom molu helijevih atoma (u J i MeV).

**Rješenje:**

$$m_u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$E(m_u) = m_u \cdot c^2 = (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 1,494 \cdot 10^{-10} \text{ J}$$

$$E(m_u) = 1,494 \cdot 10^{-10} \text{ J} \frac{1 \text{ MeV}}{1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}} = 934 \text{ MeV}$$

$$\text{a)} E(\text{He}) = 0,0304 \cdot E(m_u) = 4,54 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 28,4 \text{ MeV}$$

$$\text{b)} E(n) = E(\text{He})/A = 28,4 \text{ MeV}/4 = 7,1 \text{ MeV}$$

$$\text{c)} E_m(\text{He}) = E(\text{He}) \cdot L = 4,54 \cdot 10^{-12} \text{ J} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,73 \cdot 10^{12} \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_m(\text{He}) = E(\text{He}) \cdot L = 28,4 \text{ MeV} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,71 \cdot 10^{25} \text{ MeV mol}^{-1}.$$

**Primjer 5.**

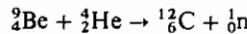
Izračunajte energiju vezanja (u J i MeV) po nukleону изотопа klora  $^{35}\text{Cl}$  iz sljedećih podataka:  $m_a(^1\text{H}) = 1,007\,277 \text{ m}_u$ ,  $m_a(^1\text{n}) = 1,008\,665 \text{ m}_u$ ,  $m_a(^{35}\text{Cl}) = 34,968\,85 \text{ m}_u$ .

**Rješenje:**

$$\begin{aligned} m_j &= m_p + m_n = 17 \cdot 1,007\,277 m_u + 18 \cdot 1,008\,665 m_u = 35,279\,68 m_u \\ \Delta m &= m_j - m_a(^{35}\text{Cl}) = 35,279\,68 m_u - 34,968\,85 m_u = 0,310\,83 m_u \\ E(\text{Cl}) &= m c^2 = 0,310\,83 \cdot m_u c^2 = 0,310\,83 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 4,64 \cdot 10^{-11} \text{ J} \\ E(\text{Cl}) &= 4,64 \cdot 10^{-11} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ MeV}}{1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}} = 290,0 \text{ MeV} \\ E_n &= E(\text{Cl})/A = 4,64 \cdot 10^{-11} \text{ J}/35 = 1,33 \cdot 10^{-12} \text{ J} \\ E_n &= E(\text{Cl})/A = 290,0 \text{ MeV}/35 = 8,29 \text{ MeV}. \end{aligned}$$

**Zadaci**

- 12.4.1.** Jedan mol nekog radioaktivnog izotopa emitira  $2,06 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -čestica u sekundi, tj. aktivnost radioaktivnog izvora je  $2,06 \cdot 10^{10}$  Bq. Koliko je vrijeme poluraspada tog izotopa?
- 12.4.2.** Vrijeme poluraspada izotopa  $^{131}\text{I}$  iznosi 8,0 dana. Ako je na početku broj atoma tog izotopa bio  $5,000 \cdot 10^{21}$ , koliko će atoma ostati nakon 85 dana?
- 12.4.3.** Vrijeme poluraspada nekog radioaktivnog izotopa iznosi  $1,0 \cdot 10^5$  godina. Koliki će količinski udio originalnog uzorka ostati nakon  $1 \cdot 10^6$  godina?
- 12.4.4.** Mjeranjem aktivnosti uzorka nekog radioaktivnog izvora izmjereno je 1 000 otkucaja u sekundi. Devet sati kasnije izmjereno je samo 10 otkucaja u sekundi. Koliko je vrijeme poluraspada istprtičvanoga radioaktivnog uzorka?
- 12.4.5.** Radioaktivni stroncij  $^{90}\text{Sr}$  jedan je od produkata cijepanja težih atoma kod eksplozije atomske bombe i često je prisutan u radioaktivnim padalinama. Vrijeme poluraspada  $^{90}\text{Sr}$  iznosi 28 godina. a) Koliko je vremena potrebno da se aktivnost radioaktivnih padalina koje sadrže  $^{90}\text{Sr}$ , smanji na 1/10 prvobitne aktivnosti? b) Koliko je vremena potrebno da se ta aktivnost smanji na 1/100 prvobitne aktivnosti?
- 12.4.6.** Zadana je ova nuklearna reakcija:



$$m_a(^2\text{Be}) = 9,0122 \cdot m_u, \quad m_a(^4\text{He}) = 4,0026 \cdot m_u, \quad m_a(^1\text{n}) = 1,0087 \cdot m_u.$$

Izračunajte gubitak mase i oslobođenu energiju (u MeV po atomu i  $\text{J mol}^{-1}$ ).

- 12.4.7.** Izračunajte energiju vezanja (u MeV po nuklonu) za izotope:  
 a)  $m_a(^{56}\text{Fe}) = 55,9349 \cdot m_u$    b)  $m_a(^{88}\text{Sr}) = 87,9056 \cdot m_u$    c)  $m_a(^{235}\text{U}) = 235,049 \cdot m_u$   
 ako su zadane:

#### 12.4. Primjeri i zadaci

$$m_a(^1\text{H}) = 1,007\,277 \cdot m_u \text{ i } m_a(^1\text{n}) = 1,008\,665 m_u$$

**Rješenje:**

- 12.4.1.**  $t_{1/2} = 6,3 \cdot 10^5$  godina  
**12.4.2.**  $3,175 \cdot 10^{18}$   
**12.4.3.**  $1,0 \cdot 10^{-3}$   
**12.4.4.** 1,35 sati  
**12.4.5.** a) 92 godine, b) 184 godine  
**12.4.6.** 5,7 MeV po atomu,  $5,5 \cdot 10^{11} \text{ J mol}^{-1}$   
**12.4.7.** a) 8,57 MeV po nuklonu, b) 8,53 MeV po nuklonu, c) 7,39 MeV po nuklonu

SREDNJE RELATIVNE ATOMSKE MASE  
(STANDARDNE ATOMSKE TEŽINE, 1991)

(na osnovi relativne mase  $A_1(^{12}\text{C}) = 12$ )

Latinsko ime	Hrvatsko ime	Simbol	Atomski broj	Relativna atomska masa
aetinium	aktinij	Ae	89	227,027 750 ± 3*
aluminium	aluminij	Al	13	26,981 539 ± 5
amerieum	americij	Am	95	243,061 375 ± 3*
argentum	srebro	Ag	47	107,868 2 ± 2
argon	argon	Ar	18	39,948 ± 1
arsenum	arsen	As	33	74,921 59 ± 2
astatium	astat	At	85	209,987 126 ± 12*
aurum	zlato	Au	79	196,966 54 ± 3
barium	barij	Ba	56	137,327 ± 7
berkelium	berkelij	Bk	97	247,070 300 ± 6*
beryllium	berilij	Be	4	9,012 182 ± 3
bismuthum	bizmut	Bi	83	208,980 37 ± 3
borum	bor	B	5	10,811 ± 5
bromum	brom	Br	35	79,904 ± 1
cadmium	kadmij	Cd	48	112,411 ± 8
caesium	cezij	Cs	55	132,905 43 ± 5
calcium	kalcij	Ca	20	40,078 ± 4
californium	kalifornij	Cf	98	251,079 580 ± 5*
carboneum	ugljik	C	6	12,011 ± 1
cerinm	cerij	Ce	58	140,115 ± 4
chlorum	klor	Cl	17	35,452 7 ± 9
chromium	krom	Cr	24	51,996 1 ± 6
cobaltum	kobalt	Co	27	58,933 20 ± 1
cuprum	bakar	Cu	29	63,546 ± 3
curium	curij (čit. kirij)	Cm	96	247,070 347 ± 5*
dysprosium	disprozij	Dy	66	162,50 ± 3
einsteinium	einstcioij	Es	99	252,082 944 ± 23*
erbium	erbij	Er	68	167,26 ± 3

## Srednje relativne atomske mase

Latinsko ime	Hrvatsko ime	Simbol	Atomski broj	Relativna atomska masa
europium	europij	Eu	63	151,965 ± 9
fermijum	fermij	Fm	100	257,095 099 ± 8*
ferrum	željezo	Fe	26	55,847 ± 3
fluorum	fluor	F	9	18,998 403 2 ± 9
francium	francij	Fr	87	223,019 733 ± 4*
gadolinium	gadolij	Gd	64	157,25 ± 3
gallium	galij	Ga	31	69,723 ± 1
germanium	germanij	Ge	32	72,61 ± 2
hafnium	hafnij	Hf	72	178,49 ± 2
helium	helij	He	2	4,002 602 ± 2
holmium	holmij	Ho	67	164,930 32 ± 3
hydrargirum	živa	Hg	80	200,59 ± 3
hydrogenium	vodik	H	1	1,007 94 ± 7
indium	indij	In	49	114,818 ± 3
iodum	jod	I	53	126,904 47 ± 3
iridium	iridij	Ir	77	192,22 ± 3
kalium	kalij	K	19	39,098 3 ± 1
krypton	kripton	Kr	36	83,80 ± 1
lanthanum	lantan	La	57	138,905 5 ± 2
lawrencium	lawrencij (čit. lorensij)	Lr	103	260,105 320 ± 60*
lithium	litij	Li	3	6,941 ± 2
lutetium	lutecij	Lu	71	174,967 ± 1
magnesium	magnezij	Mg	12	24,305 0 ± 6
manganum	mangan	Mn	25	54,938 05 ± 1
mendelevium	mendelevij	Md	101	258,098 57 ± 22*
molybdaenum	molibden	Mo	42	95,94 ± 1
natrium	natrij	Na	11	22,989 768 ± 6
neodymium	neodimij	Nd	60	144,24 ± 3
neon	neon	Ne	10	20,179 7 ± 6
ueptunium	ueptunij	Np	93	237,048 167 8 ± 23*

Latinsko ime	Hrvatsko ime	Simbol	Atomski broj	Relativna atomska masa
nicollum	nikal	Ni	28	58,34 ± 2
niobium	niobij	Nb	41	92,90638 ± 2
nitrogenium	dušik	N	7	14,00674 ± 7
nobelium	nobelij	No	102	259,100931 ± 12*
osmium	osmij	Os	76	190,23 ± 3
oxygenium	kisik	O	8	15,9994 ± 3
palladium	paladij	Pd	46	106,42 ± 1
phosphorus	fosfor	P	15	30,973762 ± 4
platinum	platina	Pt	78	195,08 ± 3
plumbum	olovo	Pb	82	207,2 ± 1
plutonium	plutonij	Pu	94	244,064199 ± 5*
polonium	polonij	Po	84	208,982404 ± 5*
praseodymium	praseodimij	Pr	59	140,90765 ± 3
promethium	prometij	Pm	61	144,912743 ± 4*
protactinium	protaktinij	Pa	91	231,03588 ± 2
radium	radij	Ra	88	226,025403 ± 3*
radon	radon	Rn	86	222,017571 ± 3*
rhenium	renij	Re	75	186,207 ± 1
rhodium	rodij	Rh	45	102,90550 ± 3
rubidium	rubidij	Rb	37	85,4678 ± 3
ruthenium	rutenij	Ru	44	101,07 ± 2
samarium	samarij	Sm	62	150,36 ± 3
scandium	skandij	Sc	21	44,955910 ± 9
selenium	selenij ili selen	Se	34	78,96 ± 3
silicium	silicij	Si	14	28,0855 ± 3
stannum	kositar	Sn	50	118,710 ± 7
stibium	antimon	Sb	51	121,75 ± 3
strontium	stroncij	Sr	38	87,62 ± 1
sulphur(jum)	sumpor	S	16	32,066 ± 6
tantalum	tantal	Ta	73	180,9479 ± 1

Latinsko ime	Hrvatsko ime	Simbol	Atomski broj	Relativna atomska masa
technetium	tehnecij	Tc	43	97,907215 ± 4*
tellurium	telurij ili telur	Te	52	127,60 ± 3
terbium	terbij	Tb	65	158,92534 ± 3
thallium	talij	Tl	81	204,3833 ± 2
thorium	torij	Th	90	232,0381 ± 1
thulium	tulij	Tm	69	168,93421 ± 3
titanium	titanijski	Ti	22	47,88 ± 3
unnilennium	unnilennij	Une	109	266,13764 ± 45*
unnilhexium	unnilheksij	Unh	106	263,11822 ± 13*
unniloctinum	unniloktij	Uno	108	265,13016 ± 99*
unnilpentium	unnilpentij	Unp	105	262,11376 ± 16*
unnilquadium	unnilkvadij	Unq	104	261,10869 ± 22*
unnilseptium	unnilseptij	Uns	107	262,12293 ± 45*
ununnilium	ununnilij	Unn	110	?
uranium	uranij ili uran	U	92	238,0289 ± 1
vanadium	vanadij	V	23	50,9415 ± 1
wolframum	wolfram	W	74	183,84 ± 1
xenon	ksenon	Xe	54	131,29 ± 2
ytterbium	iterbij	Yb	70	173,04 ± 3
yttrium	itrij	Y	39	88,90585 ± 2
zincum	cink	Zn	30	65,39 ± 2
zirconium	cirkonij	Zr	40	91,224 ± 2

Napomena: Vrijednosti relativnih atomskih masa pouzdane su na ± vrijednost u posljednjem broju, odnosno brojevima. Atomske mase ( $m/u$ ) označene zvjezdicom odnose se na nestabilne nuklide s najduljim vremenom poluraspada ( $t_{1/2}$ ).

IVAN FILIPOVIĆ  
STJEPAN LIPANOVIĆ

DODATAK  
OPĆA I ANORGANSKA  
KEMIJA

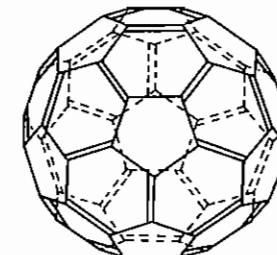
I DIO

## DODATAK I

**Alotropske modifikacije ugljika** (uz poglavlje 6.4.1). Uz  $sp^3$  hibridizaciju ugljikova atoma u dijamantu (v. str. 247) i  $sp^2$  hibridizaciju u grafitu (v. str. 250) postoji i  $sp$  hibridizacija ugljikova atoma u trećoj allotropskoj modifikaciji ugljika – *karbinu*. Zbog  $sp$  hibridizacije karbin ima beskonačnu lančanu strukturu ( $C_\infty$ ):



Nedavno je sintetizirana i četvrta allotropska modifikacija ugljika koja ima *kavezastu molekulu* sa 60, 70 i 78 ugljikovih atoma, tzv. *fullereni*. Molekula  $C_{60}$  je struktura krmnjeg ikozaedra:



Struktura kavezaste molekule  $C_{60}$

Sastoje se od 12 peterokutnih i 20 šesterokutnih ploha. Ugljikovi atomi koji čine šesterokutne plohe medusobno su spojeni dvostrukom vezom kao kod grafta ( $sp^2$  hibridizacija). Trivijalna imena molekule  $C_{60}$  su »bakminsterfuleren« (buckminsterfullerene) i »sokrbolen« odnosno »futbolen« (zbog strukturne sličnosti molekule  $C_{60}$  s površinskom strukturom nogometne lopte).

**Legure, čvrste otopine i intermetalni spojevi** (uz poglavlje 6.8). Osim pojedinih čistih metala postoje i metalni materijali koji se sastoje od dva i više metala i nazivamo ih *legurama* (tal. legare = spajati, tj. stапati) ili *slitinama*. Legura ima metalna svojstva, pa i u njoj postoji metalna veza, ali između raznovrsnih atoma.

Metalnu vezu, kako smo vidjeli (v. str. 277), karakterizira njezina krajnja nelokaliziranost, tj. elektronski oblak pripada cijelokupnoj kristalnoj rešetki. To

je posljedica preklapanja valentnih i vodljivih vrpcu, koje nisu potpuno popunjene (v. str. 280). Zbog manjka elektrona mogu valentine vrpce metalne strukture primiti određeni broj dodatnih elektrona a da se time ne mora promijeniti metalna struktura i njezina metalna svojstva. Drugim riječima, moguće je u kristalnoj strukturi komponente A zamijeniti njezine atome atomima komponente B, C itd. Te komponente mogu biti čak metaloidi i nemetalni (As, Si, P, C, N itd.), čiji se atomi mogu smjestiti i u šupljine kristalne strukture (v. sl. 3.8). Tako nastaju višekomponentni sustavi, kao dvokomponentne ili *binarne legure*, trokomponentne ili *ternarne legure* itd. Promotrit ćemo dva osnovna slučaja: čvrste otopine i intermetalni spojevi.

Zbog mogućnosti primanja dodatnih elektrona u valentnu vrpcu metali mogu otapati druge metale, nastaju *čvrste otopine*. Ako pritom ne dolazi do promjene koncentracije elektrona:

$$c \text{ (elektrona)} = \frac{N \text{ (valentnih elektrona)}}{N \text{ (atoma)}}$$

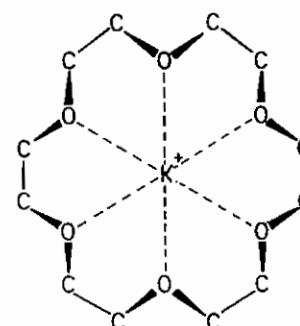
(tj. omjer ukupnog broja valentnih elektrona prema ukupnom broju atoma u kristalu), metali se otapaju u bilo kojem omjeru. Takav je slučaj otapanja zlata u srebru i obratno. Naime, atomi srebra i zlata imaju po jedan  $s^1$  valentni elektron pa je njihova koncentracija elektrona jednaka, tj. jedinica. S porastom koncentracije elektrona opada topljivost metala, npr. u nizu  $Cd(s^2) > In(s^2p^1) > Sn(s^2p^2) > Sb(s^2p^3)$ .

Pri određenoj prevelikoj koncentraciji elektrona postaje kristalna struktura metala koji je u višku (otapalo) energijski nestabilna te se mijenja struktura i čvrsta otopina prelazi u *intermetalni spoj*. Tako pri koncentraciji elektrona 1,5 (npr.  $Cu^{I}Zn^{II}$ ) nastaje prostorno centrirana kubična gusta slagalina (v. sl. 3.4), a kod 1,75 (npr.  $Cu^{I}Zn^{II}$ ) heksagonska gusta slagalina (v. sl. 3.6). Dakle, određenoj koncentraciji elektrona odgovara sasvim odredena kristalna struktura intermetalnog spoja (HUME-ROTHERYjevo pravilo). Pri tome djelomično prelazi metalna veza među atomima komponenata legure u kovalentnu i ionsku vezu, tj. veza između atoma u intermetalnim spojevima jest *miješana veza*. Ako se pak valentna vrpca potpuno popuni elektronima, nastaje kovalentni ili ionski spoj.

Zbog miješane veze među atomima, intermetalni spojevi imaju karakteristična fizička i kemijska svojstva. Na sobnoj temperaturi mnogi su poluvodiči (v. str. 282), dok su na vrlo niskim temperaturama supravodiči (v. str. 280). Na temperaturama znatno ispod tališta vrlo su tvrdi i krhki, dok se u blizini tališta ponašaju kao plastični materijali, jer s porastom temperature raste udio metalne veze. U kemijskom pogledu intermetalni spojevi imaju cijelobrojni atomski sastav, kao i ostali kemijski spojevi, na primjer:  $MgZn_2$ ,  $Cu_2Zn$ ,  $Cu_3Al_2$ ,  $Ni_3Cd_2$ ,  $W_2Si$ ,  $Fe_3C$ ,  $GaAs$  itd. Ovakav stehiometrijski sastav dirigiran je kristalom strukturom, a ova opet omjerom radijusa i brojem koordiniranih atoma komponenata (v. str. 294).

**Krunasti kompleksi** (uz poglavje 6.13). Kationi alkalijskih elemenata zbog svoje elektronske konfiguracije i veličine ne teže koordiniranju s ligandima. Međutim, sintetizirani su polidentatni makrociklički ligandi (C. J. PEDERSEN, J. M. LEHN i D. J. CRAM, dobitnici Nobelove nagrade za kemiju u 1987) koji stvaraju vrlo stabilne komplekse i s kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata. Pedersen je te makrocikličke polietere, poliamine i politioetere nazvao trivijalnim imenom *krunasti spojevi* (engl. crown compounds), jer se donorski atomi O, N ili S nalaze u jednoj ravni na vrhovima krunaste strukture. U

šupljinu molekule krunastog spoja može se smjestiti, već prema svojoj veličini, odgovarajući kation alkalijskog ili kojeg drugog elementa. Kako su osamljeni elektronski parovi donorskih atoma (O, N ili S) usmjereni prema šupljini krunaste molekule, nastaje elektrostatska ion-dipolna veza između kationa i negativno nabijenih donorskih atoma – nastaje *krunasti kompleks*:



18-kruna-6- $K^+$  kompleks

Stabilnost krunastog kompleksa raste, dakle, (a) s porastom broja donorskih atoma, (b) s porastom bazičnosti donorskog atoma (donorski atom je bazičniji ako je vezan na alifatski C atom nego na aromatski prsten), (c) s porastom naboja kationa i (d) s podudaranjem relativnih veličina kationa i šupljine krunastog spoja (*ionska selektivnost krunastog spoja*).

Trodimenzionalni biciklički i triciklički krunasti spojevi grade krunaste komplekse, koje je Lehn nazvao *criptatima* (gr. *criptus* = skriven). U njima je kation »skriven« u šupljini kavezaste strukture multicikličkog krunastog spoja. Zato se još nazivaju i *klatro-kelati*. Kako je kation u criptatu potpuno opkoljen, a ne samo okružen donorskim atomima, criptati su vrlo stabilni i ionski selektivni.

Važno svojstvo krunastih kompleksa je njihova hidrofobnost koju uzrokuju hidrofobne skupine krunastog spoja. Zato su krunasti kompleksi topljivi u nepolarnim otapalima. Zbog toga se mogu alkalijske i zemnoalkalijske soli ekstrahirati iz vodenih otopina kloroformom u prisutnosti krunastih spojeva. Zbog ionske selektivnosti krunastih spojeva koriste se krunasti kompleksi za ion-selektivne elektrode.

**Porfirinski kompleksi** (uz poglavje 6.13). S područja *bioanorganske kemije* sigurno su najvažniji kompleksi metalnih iona s makrocikličkim porfirinskim ligandima, tzv. *metaloporfirini*. Metaloporfirini odvode se od molekule *porfina*:

