

PRIRODNE ZNANOSTI I KEMIJA

Prirodne znanosti su znanosti koje proučavaju prirodu i prirodne pojave

Tri osnovne prirodne znanosti su:

**fizika,
kemija i
biologija**

Kemija proučava tvari od kojih je sastavljen svemir. Ispituje njihov sastav i svojstva, kao i njihovu unutarnju strukturu. Kemija istražuje promjene tvari – reakcije i mehanizme tih reakcija

Što su tvari?

Tvari su materijali od kojih je izgrađen svijet, a prepoznaju se po njima znakovitim svojstvima

Kemija je znanost o tvarima i njihovim promjenama

1

Kemijska znanost toliko je opširna da se tijekom svog razvijanja podijelila na uža 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 područje 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.
- ✓ **Biohemija** - 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).

2

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**.

Dva oblika materije su povezana međusobnom pretvorbom. Odnos među masom i energijom matematički je izražen *Einsteinovom jednadžbom ekvivalencije mase i energije* (ALBERT EINSTEIN, 1905):

$$E = m \cdot c^2$$

gdje je

E = ukupna energija (energija mirovanja + kinetička energija),

m = masa

c = brzina svjetlosti jednaka $(2,99792458 \pm 0,000000012) \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (u vakumu)

ili približno $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

3

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

$$F=mg$$

gdje je

F = sila privlačenja,

m = masa,

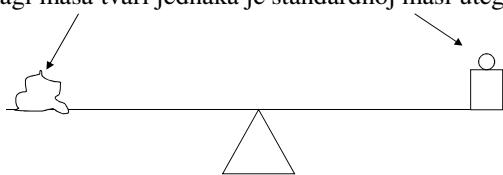
g = ubrzanje slobodnog pada.

Odatle je:

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

tj. mase tvari odnose se kao **težine**.

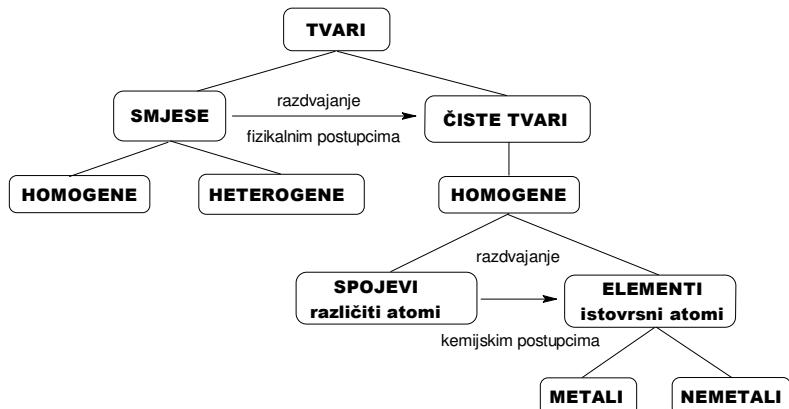
Na uravnoteženoj vagi masa tvari jednaka je standardnoj masi utega.



4

PODJELA TVARI

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



5

Smjese

➤ **Homogene smjese** su smjese u kojima se golim okom, povećalom ili mikroskopom ne mogu vidjeti sastojci.

Primjer:

- ✓ zrak
- ✓ more
- ✓ otopina soli ili šećera
- ✓ Coca-Cola
- ✓ legure

6

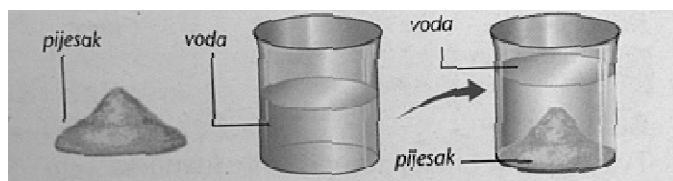
Heterogene smjese su smjese u kojima se golim okom, povećalom ili mikroskopom mogu vidjeti njihovi sastojci.

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.

7

Odvojeni dio smjese dviju ili više tvari različitih fizičkih i kemijskih svojstava nazivamo **faza**. Npr. smjesa pijeska i vode sadrži dvije faze, kao i smjesa ulje i voda.



8

AGREGATNA STANJA TVARI

Tvari se u prirodi nalaze u tri agregatna stanja:

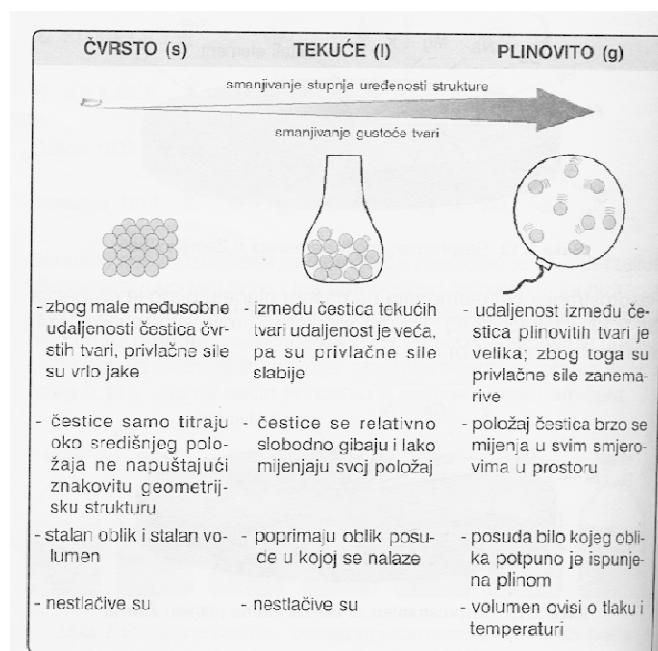
➤ **čvrstom (s)**

➤ **tekućem (l)**

➤ **plinovitom (g)**

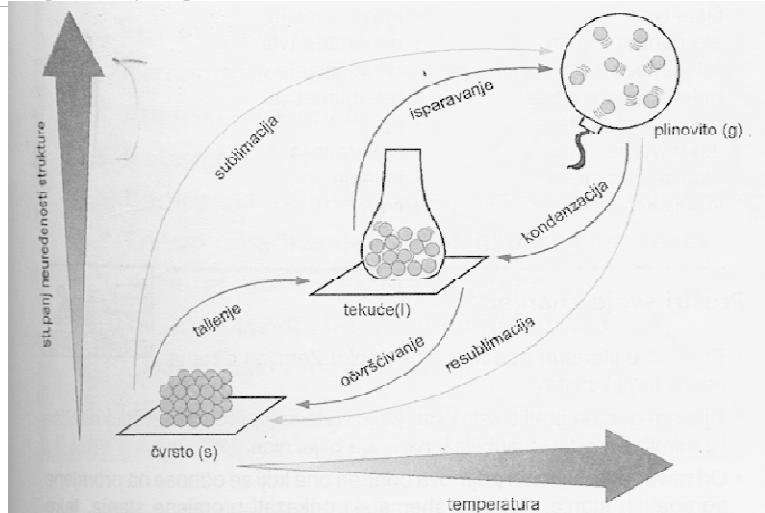
Stanje u kojem će se tvari nalaziti, ovisi o stupnju uređenosti strukture, odnosno o privlačnim silama između čestica.

9



10

Svako stanje ima određena svojstva, po kojima se razlikuje od ostalih stanja. Promjenom uvjeta u kojima se tvar nalazi mijenja se i agregatno stanje tvari. Pri taljenju i isparavanju toplina se troši, a pri kondenzaciji i očvršćivanju oslobada. Promjena agregatnog stanja zbiva se pri stalnoj temperaturi.



11

SVOJSTVA ČISTIH TVARI

Svojstva čistih tvari mogu se podijeliti na:

- fizička svojstva*
- kemijska svojstva*

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

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

12

Karakteristična fizička svojstva su 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 o količini tvari, jesu intenzivna svojstva, npr. gustoća, talište i vrelište, itd.

Svojstvo koje je direktno proporcionalno količini tvari je ekstenzivno svojstvo, npr. volumen, masa, ukupna energija itd.

Kvalitativna svojstva su ona koja se ne mogu odrediti matematičkim vrijednostima. Npr. miris, okus, boja...

Kvantitativna svojstva mogu biti izmjerena i zapisana u obliku matematičkih vrijednosti. Npr. talište, vrelište, masa, topljivost, gustoća...

13

2. 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 rđe, tj. pretvara se u željezo-hidroksid.

14

Elementarne tvari i kemijski spojevi

Tvari se obično kemijskom reakcijom mogu razložiti na jednostavnije tvari. Međutim, imamo i tvari koje se niti jednom kemijskom reakcijom ne mogu dalje rastavljati na jednostavnije tvari. 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.)

15

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



16

ATOM I KEMIJSKI ELEMENT

- Tvar je organizirani (sređeni) oblik postojanja materije.
- Materiju čine izvanredno sitne čestice.
- Postoji više od 200 ***elementarnih čestica***.
 - Za kemiju osnovnu važnost ima čestica koju nazivamo ***atom***.
 - Atom je složene strukture, koja mu omogućuje da se spaja s drugim atomima i tako izgrađuje tvari i određuje njihova kemijska i fizička svojstva.

17

- Skup svih istovrsnih atoma u prirodi (svemiru) nazivamo ***kemijskim elementom***.

- U elementarnoj tvari spojeni su atomi istog kemijskog elementa
- U kemijskim spojevima spojeni su atomi različitih elemenata u točno određenim omjerima

18

FORMULE KEMIJSKIH SPOJEVA

Elemente prikazujemo njihovim kraticama, simbolima koje je 1814. g. uveo J.J. BERZELIUS.

Kemijske spojeve prikazujemo skupom simbola onih elemenata koji čine dotični kemijski spoj (tzv. *elementarni sastav*).

Skup simbola, koji prikazuje sastav kemijskog spoja, nazivamo *formulom kemijskog spoja*.

19

Razlikujemo empirijske i prave kemijske formule.

- Empirijska kemijska formula pokazuje najjednostavniji omjer pojedinih elemenata u molekuli.
- Prava kemijska formula pokazuje vrstu i broj atoma koji grade jednu molekulu.

20

Npr., empirijska je kemijska formula benzena **CH**. Ona pokazuje samo to da su u spoju atomi ugljika i vodika, vezani u omjeru 1:1.

Ta formula ne označava nužno benzen, jer istu empirijsku formulu ima, na primjer etin (acetilen); **C₂H₂**, i mnogi drugi spojevi.

Prava kemijska formula benzena **C₆H₆**, naprotiv, pokazuje da se jedna molekula benzena sastoji od **6** atoma ugljika i **6** atoma vodika.

21

Poznavanje kemijske formule tvari omogućuje nam da izračunamo maseni udio (**w**) svakog pojedinog elementa u spoju (postotni sastav). Obratno, poznavanje masenog udjela, **w** pojedinih elemenata u spoju (postotnog sastava spoja), omogućuje da se izračuna **empijska** formula spoja

22

Primjer: Postotni sastav ugljik dioksida (CO_2)



Jedan atom ugljika. Relativna atomska masa = 12

Dva atoma kisika. Relativna atomska masa = $2 \times 16 = 32$

Relativna molekularna masa⁺ spoja =



Postotak kisika = $(32 : 44) \times 100 = 73\%$

Postotak ugljika = $(12 : 44) \times 100 = 27\%$

Postotni sastav ugljik dioksida = 27% ugljika i 73% kisika

23

KEMIJSKE REAKCIJE I JEDNADŽBE KEMIJSKIH REAKCIJA

Kemijskom promjenom ili kemijskom reakcijom nastaju nove tvari koje imaju kemijska svojstva različita od početne tvari.

Za kemijsku reakciju bitna je ***promjena kemijskih svojstava*** tvari koje međusobno reagiraju.

Uz kemijsku reakciju **nije** vezana ***promjena svojstava*** tvari, jer ta mogu biti i **fizičke** prirode.

24

Kemijsku reakciju možemo ukratko prikazati *kemijskom jednadžbom*.

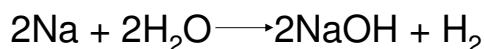
Na lijevoj strani jednadžbe pišemo formule ili simbole tvari koje stupaju u kemijsku reakciju, tzv. **reaktante**.

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).

25

Točno određen broj jedinki, molekula ili atoma, međusobno reagira. Taj (cijeli) broj nazivamo **koefficijent** i stavljamo ga ispred formule, odnosno simbola. Npr.



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

26

Za prikazati neku kemijsku reakciju kemijskom jednadžbom, **moramo znati** reaktante i produkte kemijske reakcije. Tada se lako odrede koeficijenti jednadžbe primjenom zakona o održanju mase. To ujedno znači da jednadžba mora prikazivati samo moguću kemijsku reakciju.

Definicija 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.

DALTONOVA TEORIJA ATOMA

- Kvantitativno tumačenje zakona kemijskog spajanja po masi dao je engleski kemičar JOHN DALTON svojom teorijom atoma.
- Daltonovu atomsku teoriju može se sažeti u ova četiri postulata:

1

- Atomi su realne najsitnije čestice elementa koje mogu sudjelovati u kemijskoj reakciji.
- Atomi jednog te istog elementa međusobno su slični i jednake mase (ali postoje i izotopi).
- Atomi različitih elemenata imaju različita svojstva i različite su mase
- Kemijski spojevi nastaju spajanjem atoma dotičnih elemenata.

2

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

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

3

RELATIVNA ATOMSKA I MOLEKULSKA MASA

RELATIVNA ATOMSKA MASA (ATOMSKA TEŽINA) ELEMENATA

4

John Dalton, koji je 1803. uveo pojam atomske težine, odnosno relativne atomske težine, uzeo je osnovu atomske težine vodikov atom kao najlakši. Dao mu je atomsku težinu 1.

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

5

Međutim, 1905. nađeno je točnjim mjeranjima da se odnos atomskih masa vodika i kisika 1:16 razlikuje za oko 1%. Kako je većina relativnih atomskih masa određena prema kisiku kao 16, zaključeno je da se za relativnu atomsку masu kisika uzme 16, a da se ispravi samo relativna atomska masa vodika na 1,0078. Time je relativna atomska masa elementa definirana kao omjer mase atoma elementa i 1/16 mase atoma kisika:

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

6

Otkriće izotopa donijelo je teškoće u vezi sa standardom atomskih masa. Tako su uvedene dvije skale relativnih atomskih masa: fizička i kemijska skala.

Kako izotopska smjesa kisika nije bila pogodna kao standard, kemičari su 1959. godine predložili kao **nov standard izotop ugljika masenog broja 12**, što je usvojeno 1961. godine.

Ugljikov izotop ^{12}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.

Nova (današnja) definicija relativne atomske mase glasi:

7

Relativna atomska masa (atomska težina) elementa jest omjer prosječne mase atoma elementa i $1/12$ mase atoma ugljika ^{12}C :

$$A_r = \frac{\overline{m}_a}{m_a(^{12}\text{C}) / 12}$$

8

RELATIVNA MOLEKULSKA MASA

Relativna molekulska masa neke jedinke (tvari) jednaka je zbroju relativnih atomskih masa atoma prisutnih u molekuli. Kako se relativne atomske mase odnose na ugljikov izotop masenog broja 12 kao standard, to se i relativne molekulske mase neke jedinke (tvari) odnose na isti standard.

Relativna molekulska masa (M_r) neke jedinke (tvari) jest omjer prosječne mase molekule, odnosno formulske jedinke i $1/12$ mase atoma ugljika ^{12}C :

$$M_r = \frac{\overline{m}_f}{m_a(^{12}\text{C}) / 12}$$

9

MOL I MASA ATOMA I MOLEKULA

Masa bilo koje elementarne tvari izražena jedinicom gram, koja je brojčano jednaka relativnoj atomskoj masi, sadrži isti broj atoma kao $12,000$ g ugljikova izotopa masenog broja 12.

Broj atoma, koji se nalazi u 12 g ili $0,012$ kg ugljikova izotopa masenog broja 12, naziva se *Avogadrovim brojem*.

Količina tvari koja sadrži Avogadrov broj atoma, molekula i drugih jedinki (iona, elektrona, nukleona, kvanta itd.), jedinica je za fizičku veličinu ***količinu ili množinu tvari***, odnosno ***množinu jedinki***.

Mol sadrži Avogadrov broj jedinki.

10

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 :

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

Odnos među jedinicama je:

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

SI-jedinica molarne mase je kg mol^{-1} , a decimalna SI-jedinica je g mol^{-1} .

11

**Pri izračunavanju molarne mase tvari moramo strogo voditi
brigu o vrsti jedinki.**

Masa (m) tvari je proporcionalna množini (količini) tvari (n)

$$m = M \cdot n$$

Molarna masa (M) faktor te proporcionalnosti koji ovisi o vrsti tvari, odnosno o vrsti jedinki.

Za određenu vrstu tvari molarna masa (M) je konstantna veličina, a brojčano je jednaka relativnoj atomskoj masi (A_r) ili relativnoj molekulskoj masi (M_r).

12

Množina (količina) tvari n jednaka je:

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

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

Određena množina (količina) tvari jest određen broj jedinki, pa je broj jedinki (N) proporcionalan množini (n):

$$N = \text{konstanta} \cdot n$$

13

Konstanta proporcionalnosti zove se **Avogadrova konstanta** i označuje se sa L (ili N_A). Jedinica Avogadrove konstante jest mol^{-1} . Ako znamo vrijednost Avogadrove konstante možemo izračunat broj jedinki određene množine (količine) tvari u molu tvari ili **Avogadroov broj**.

Avogadrova konstanta određena je na različite načine i ona iznosi:

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

Avogadroov broj = $1 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{23}$
Avogadroov broj za razliku od Avogadrove konstante je – bezdimenzijska veličina.

14

PLINSKI ZAKONI I JEDNADŽBA STANJA IDEALNIH PLINOVA

15

ZAKONI KEMIJSKOG SPAJANJA PO VOLUMENU

Gay-Lussacov zakon spojnih volumena

Francuski kemičar JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC [Ge-Lisak] 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:



16

Na temelju 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.

17

AVOGADROV ZAKON

Postulati Daltonove atomske teorije nisu mogli objasniti zakon spojnih volumena.

Avogadrova hipoteza o molekulama

Da rastumači bit Gay-Lussacova zakona spojnih volumena, Avogadro je postavio hipotezu da najmanje čestice nekog plina nisu slobodni atomi, već skupine malog broja atoma.

Te skupine atoma nazvao je molekulama (lat. molliculus = sitan).

Molekula je najmanja čestica plina koja se kreće naokolo u prostoru kao jedna cjelina. Prema zakonu o održanju mase, masa molekule mora biti jednaka sumi masa atoma koji se u molekuli nalaze.

18

Na temelju te pretpostavke o postojanju molekula Avogadro postavlja hipotezu:

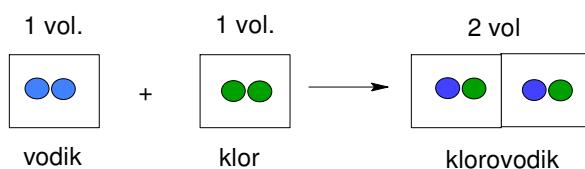
Plinovi jednakog volumena pri istoj temperaturi i tlaku sadrže isti broj molekula.

Primijenimo li Avogadrovu hipotezu na spajanje vodika i klora u klorovodik, imamo:



19

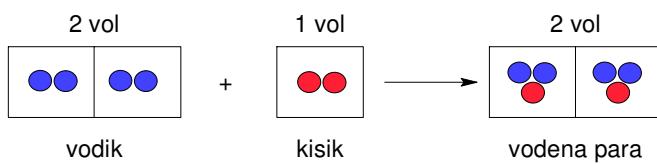
Ako svaka molekula klorovodika sadrži po 1 atom vodika i klora, svaka molekula vodika i klora mora sadržavati po 2 atoma vodika, odnosno klora da bi dale 2 molekule klorovodika.



20

Molekula plinovite elementarne tvari sadrži 2 atoma tog elementa (osim kod plemenitih plinova, kod kojih je molekula istovjetna s atomom).

Spajanje vodika i kisika u vodenu paru po volumenu možemo analogno prikazati ovako:



21

Iz Avogadrovoog zakona mogu se izvesti daljnja dva važna zaključka:

➤ Ako plinovi istog volumena sadrže isti broj molekula, onda se mase plinova jednakog volumena odnose kao mase molekula plinova, odnosno kao relativne molekulske mase tih plinova. Taj zaključak može poslužiti da iz gustoće plina odredimo njegovu relativnu molekulsку masu.

➤ Ako različiti plinovi istog volumena sadrže isti broj molekula, onda, obratno, isti broj molekula bilo kojeg plina zauzima u indentinčnim fizičkim uvjetima isti volumen. Taj volumen plina nazivamo **molarnim volumenom** i on iznosi uz standardne uvjete (temperatura 0 °C i tlak 101 325 Pa) **22,4 dm³ mol⁻¹**

22

POJAM TEMPERATURE

- Porastom temperature raste brzina kretanja molekula plina, osciliranje molekula, odnosno atoma u kristalu i tekućini.
 - *Temperatura nekog sistema izražava intenzivnost gibanja atoma i molekula koji se nalaze u tom sistemu.*
 - Ako je mirovanje atoma i molekula u nekom sistemu apsolutno, temperatura je nula. Ta se temperatura naziva *apsolutnom ili termodinamičkom nulom*.
 - ❖ Engleski fizičar LORD KELVIN postavio je temperaturnu skalu s apsolutnou nulom. Jedinice °C i K su identične.

$$t = T - 273,15 \text{ K}$$

23

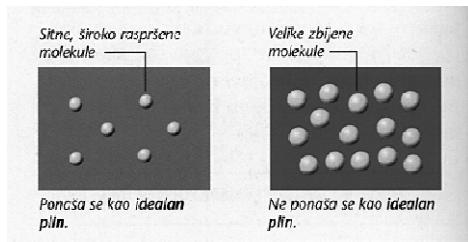
Uz Gay-Lussacov zakon spojnih volumena postoje još dva zakona prema kojima se vladaju plinovi:

BOYLE-MARIOTTE

➤CHARLES-GAY-LUSSACOV

Oba zakona odnose se na *idealni plin*.

Idealan plin je plin kojemu jedinke (atomi ili molekule) imaju ukupno zanemarljivo malen vlastiti volumen, a privlačne sile među jedinkama ne postoje.



24

VARIJABLE STANJA PLINA:

- ✓ n – količina plina
- ✓ V – volumen plina
- ✓ p – tlak plina
- ✓ T – temperatura plina

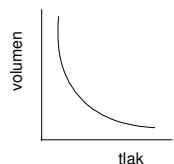
- Volumen plina definiramo kao prostor (posude) u kojem se nalaze zatvorene molekule plina
- Tlak plina ili tlak para je sila kojom molekule pritišću stijenke posude u kojoj se nalaze

25

BOYLE-MARIOTTEOV ZAKON

Otkrili su ga neovisno R. BOYLE (1662) i francuz E. MARIOTTE

Volumen plina pri stalnoj temperaturi obratno se mijenja s tlakom.



$$V = \frac{\text{konstanta}}{p} \quad \text{ili} \quad pV = \text{konstanta}$$



- Vrijednost konstante ovisi o temperaturi i množini plina.
Ta je vrijednost stalna uz konstantnu temperaturu i množinu plina.

26

CHARLES-GAY-LUSSACOV ZAKON

Godine 1787. objavio je francuski fizičar J. A. CHARLES [Šarl] da se pri jednakom porastu temperature volumen raznih plinova poveća za isti iznos.



Godine 1802. J. L. GAY-LUSSAC odredio je porast volumena pri porastu temperature za 1°C .

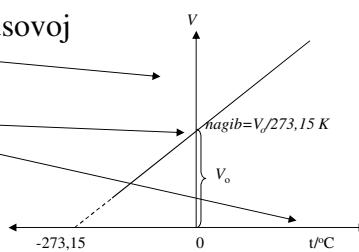
27

Kada pri stalnom tlaku i stalnoj množini plina temperatura poraste (ili padne) za 1°C tada volumen plina raste (ili pada) za $1/273,15$ volumena koji se nalazi pri 0°C .

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273,15 \text{ } ^\circ\text{C}} t$$

V = volumen plina pri Celsiusovoj temperaturi t

V_0 = volumen pri 0°C

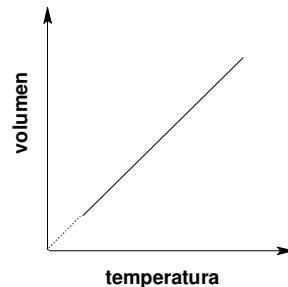


28

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

$$V = \text{konstanta} \cdot T$$

Pri stalnom tlaku i stanoj množini plina volumen plina proporcionalan je termodinamičkoj temperaturi.



Vrijednost konstante ovisi o množini plina i tlaku, kao i o upotrijebljjenim jedinicama.

Ako se uzmu tri plinska zakona tada je volumen (idealnog) plina određen:

tlakom Boyle's law: $V \propto \frac{1}{P}$ (constant n, T)

temperaturom Charles's law: $V \propto T$ (constant n, P)

množinom Avogadro's law: $V \propto n$ (constant P, T)

Volumen idealnog plina razmjeran je trima zasebnim parametrima ($1/p, T$ i n), pa je volumen također proporcionalan produktu tih triju parametara:

$$V = \text{konstanta} \cdot \frac{n \cdot T}{p} \quad \text{ili}$$

$$p \cdot V = \text{konstanta} \cdot n \cdot T$$

Označi li se konstanta jednadžbe s R , dobije se *jednadžba stanja idealnog plina:*

$$pV = RnT$$

Konstanta R naziva se općom plinskom konstantom. Njezina brojčana vrijednost ovisi o jedinicama za tlak i volumen.

Dogovoreno je da se volumeni plinova daju kod 273,15 K (0 °C) i $101\ 325\ \text{Pa} = 101325\ \text{N m}^{-2} = 1,013125\ \text{bar}$). Ta temperatura i tlak nazivaju se normiranim ili normalnim (NTP) ili standardni uvjeti (SU).

31

Jednadžba stanja idealnog plina može se približno primjeniti i na *realne plinove*, ako se nalaze u uvjetima koji se previše ne razlikuju od stanja idealnog plina. U tom slučaju dovoljno je točno uzeti

$$V_m = 22,4\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}.$$

Često se ima situacija da se P , V i T mijenjaju pri stalnoj količini plina

tada je iz $PV = nRT \rightarrow (PV)/T = nR = \text{konstanta}$.

U ovoj situaciji (PV/T) je konstanta pa se tako može komparirati neki plinski sistem prije i poslije mijenjanja P , V i/ili T odnosno vrijedi

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

32

PARCIJALNI TLAK KOMPONENTA PLINSKE SMJESE

J. DALTON otkrio je 1801. da se miješanjem dvaju uzoraka plina pod **istim tlakovima ne mijenja volumen** nastale smjese. Svaki od ta dva plina u smjesi se vlada kao da drugi plin nije prisutan.

Dalton je postavio *zakon parcijalnih tlakova*:

Ukupan tlak smjese plinova (koji međusobno ne reagiraju) jednak je zbroju parcijalnih tlakova svakog plina u smjesi.

Ili, svaka vrsta molekula plina tlači kao kad bi bila sama u smjesi plinova.

$$p_{uk} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i$$

33

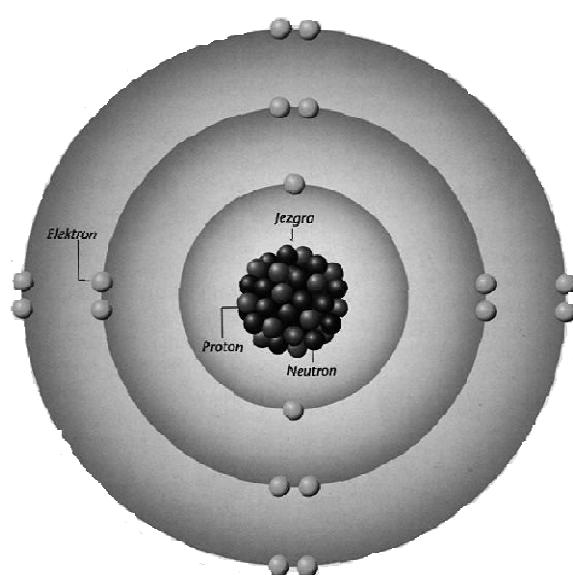
STRUKTURA ATOMA

Danas nam je poznato da je atom složena struktura koja se sastoji od elementarnih čestica od kojih su glavne:

- Elektron
- Proton
- Neutron

U čestici koju nazivamo atom oni su otprilike složeni na ovaj način:

1



2

Da bi se došlo do razrješenja građe atoma moralo se prethodno dogoditi niz otkrića i tumačenja pojava vezanih za električni naboj.

Električni naboj

Postoje dvije vrste električnih naboja:

✓ **pozitivni**

✓ **negativni.**

Francuski fizičar CHARLES AUGUSTIN COULOMB je našao zakon privlačenja dva suprotna električna naboja.

Sila privlačenja je upravno razmjerna količini elektrike pozitivnog naboja $+Q_1$, i negativnog naboja $-Q_2$, a obrnuto je razmjerna kvadratu udaljenosti naboja r .

3

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

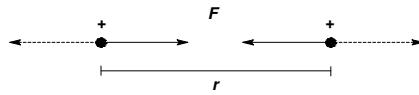
ϵ_0 **permitivnost** vakuma (dielektrična konstanta vakuma)

ϵ_r je relativna permitivnost medija (dielektrična konstanta medija)

SI-jedinica električnog naboj je **coulomb C**.

Coulomb je količina električnog nabaja što u jednoj sekundi prođe kroz presjek vodiča kojim teče stalna električna struja od jednog ampera. Coulomb je ampersekunda $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$.

4



Da se dva istovrsna naboja (koja se međusobno odbijaju) dovela s neizmjernog razmaka (gdje je sila $F=0$) na razmak r , potrebno je izvršiti rad. Rad je produkt sile i puta.

Sistem od dva naboja na razmaku r sadrži energiju koja se može pretvoriti u rad ako se naboji razdvoje.

5

Oko svakog električnog naboja nalazi se **električno polje**.

Jakost električnog polja mjeri se silom kojom ona djeluje na jedinicu električnog naboja.

6

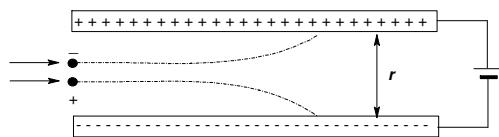
Električno polje može se napraviti između dvije metalne ploče, tako da se jedna nabije pozitivnom, a druga negativnom elektrikom. To je tzv. **kondenzator**.

Omjer rada koji je potrebno obaviti da se pozitivan naboje prevede od negativne ploče na pozitivnu i tog naboja naziva se **električnim potencijalom V** :

$$V = \frac{W}{Q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q}{r}$$

Jedinica električnog potencijala jeste **volt** (V) $V=J C^{-1} = J A^{-1} s^{-1}$. Odатле 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 i Newtonova zakona privlačenja.

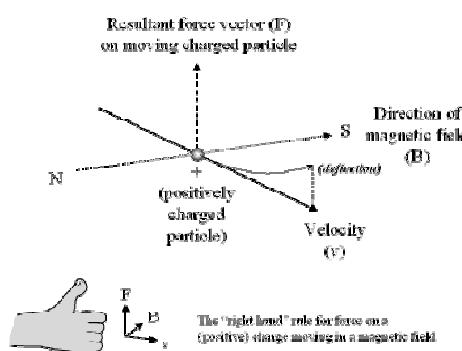


7

Kako **magnetsko polje** utječe na električni naboje našao je MICHAEL FARADAY.

Kada naboje miruju magnetsko polje ne utječe.

Kada se električni naboje kreću kroz magnetsko polje, tada djeluje sila koja je okomita na smjer kretanja nabijene čestice i smjer magnetskog polja. Nabijena čestica skreće prema smjeru koji je okomit na smjer kretanja čestice i smjer magnetskog polja.



8

Elektron

Danas znamo da je elektron elementarna čestica s negativnim nabojem. Međutim, to saznanje nije bilo niti brzo niti jednostavno.

Za elektron je bilo važno odrediti:

- ✓ količinu naboja
- ✓ masu
- ✓ veličinu.

9

Specifični naboј elektrona

Početkom 19. stoljeća Davy, Bercelius i Faraday pokazali su da se kemijski spojevi mogu razložiti na elemente pod utjecajem električne struje.

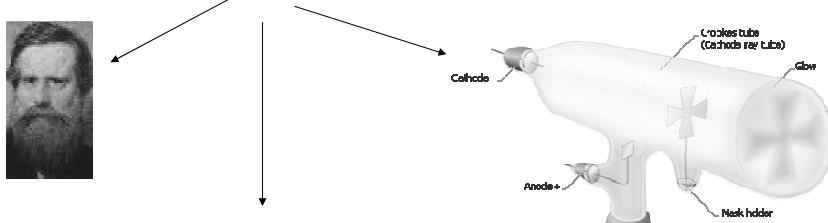
Faraday je našao odnos između količine elementarne tvari i količine elektrike.

Za razvijanje 1,008 g vodika uvijek potrebno 96 485 coulomba.

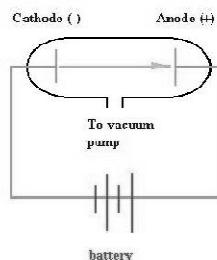
STONEY je došao na misao da je i elektrika sastavljena od sitnih djeliča vezanih za atome. Kako 1,008 g vodika sadrži točno određen broj atoma ($6,022 \cdot 10^{23}$ – Avogadrovo broj) tako je za svaki atom vodika vezano točno određena količina elektrike ($96485 \text{ C} / 6,022 \cdot 10^{23} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). Stoney je predložio da se elementarna jedinica nazove **elektron**.

10

Za niz otkriča bila je važna naprava koja se po svom izumitelju naziva CROOKESOVA CIJEV (a to je preteća katodne cijevi)



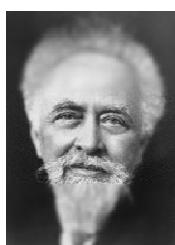
Crookes' Tube



The basic Crookes' tube consisted of a glass tube, closed off at the ends with an outlet connected to a vacuum pump. Two electrodes were sealed into the glass of the tube. The electrodes could be connected to a battery or voltage source. Voltage was increased until a current flow was detected in an amp meter. Current (negative charge) could be shown to move from the cathode to the anode.

11

Englez J. J. THOMPSON otkrio je da prilikom provođenja električne struje kroz veoma razrijedene plinove u Crookesovoj cijevi nastaju nevidljive zrake koje se od katode šire u pravcu i pod čijim utjecajem mnoge tvari fluoresciraju. Te zrake je nazvao ***katodnim zrakama***.



JEAN PERRIN je pokazao da se katodne zrake sastoje od negativno nabijenih čestica.

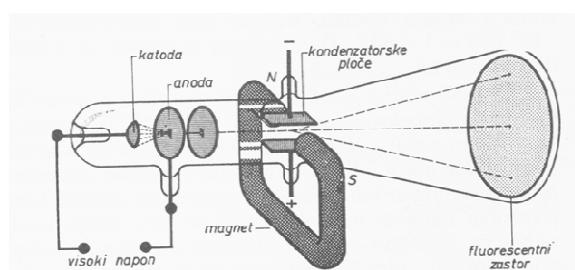
12

Thompson je odredio brzinu kretanja katodnih zraka i odnos između naboja i njihove mase tzv. ***specifični naboj***.

$$\frac{e}{m}$$

Za to je upotrijebio posebu Crookesovu cijev tzv. ***katodnu*** ili ***Braunovu cijev***.

13



U njoj na katodne zrake djeluju magnetsko i električno polje. Dok polja nisu uključena zraka pada okomito na fluorescentni zastor, gdje daje svjetlu mrlju. Kada se uključi magnetsko polje poznate jakosti zraka skrene razmijerno gustoći magnetskog toka, električnog naboja zrake i brzini zrake.

14

Thompson 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 za brzinu katodnih zraka Thompson je odredio vrijednost e/m .

Ako je napon u katodnoj cijevi U onda elektron naboja e dobije u električnom polju energiju $E = eU$ koja se pretvara u kinetičku energiju elektrona:

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

Odatle je specifični naboj elektrona:

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

Thomson je ustanovio da je bez obzira na plin u cijevi i bez obzira na materijal katode omjer e/m jednak 10^8 C/g.

Kasnije je nađena točna vrijednost od $1,7589 \cdot 10^8$ C/g.

15

Relativna masa elektrona

Pri elektrolizi vode za dobivanje 1,008 g vodika

potrebno je utrošiti 96 485 C tj.

$$\frac{e}{m_H} = 95718 \text{ C/g}$$

Stoga se mase čestice elektrona i atoma vodika, odnose kao

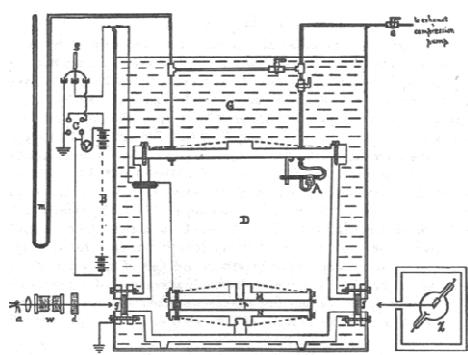
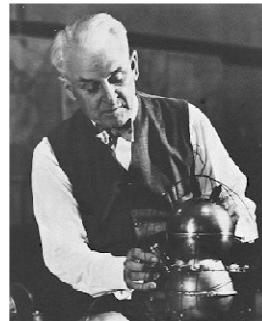
$$e/m_e : e/m_H = m_e : m_H = 95718 \text{ C/g} : 1,7589 \cdot 10^8 \text{ C/g} = 1 : 1837$$

Mas elektrona je 1837 puta manja od mase vodikova atoma

16

Naboj elektrona i masa

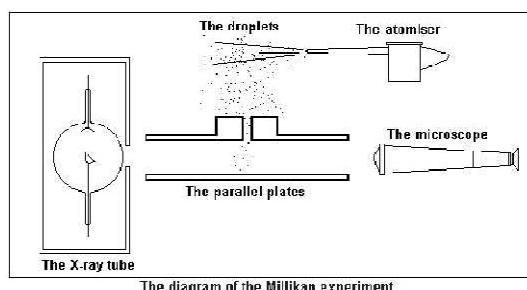
Naboj elektrona je poznatim eksperimentom s uljnim kapljicama odredio R.A. MILLIKAN.



Shema originalnog uređaja kojim je Millikan odredio naboj elektrona

17

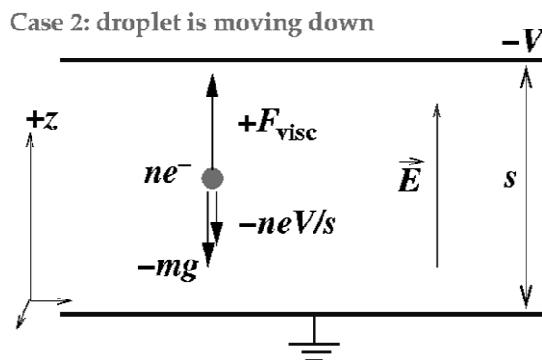
Između vodoravnih kondenzatorskih ploča puhaljkom je rapršio ulje u sitnim kapljicama promjera oko 10^{-3} mm. Pomoću rendgenskih zraka ionizirao je zrak između kondenzatorskih ploča. Nastali električni nabijeni ioni skupili su se oko kapljica ulja. Tako su se kapljice nabili električnim nabojem. Mikroskopom je promatrao kako uljne kapljice padaju pod utjecajem sile teže.



18

Kada je na ploče kondenzatora stavio napon kapljice su se sada kretale i pod djelovanjem električnog polja. Iz promjera i brzine kapljice te jakosti električnog polja izračunao je da je naboj kapljica cijelobrojni umnožak od $1,6 \cdot 10^{-19}$ C. Iz te vrijednosti i vrijednosti za $e/m_e = 1,7589 \cdot 10^8$ C/g izlazi da je **masa elektrona**

$$m_e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} / 1,7589 \cdot 10^8 \text{ C/g} = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ g} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$



19

Veličina (radius) elektrona

Ako se uzme da je elektron kugla i da mu je energija zbog njegove mase određena Einsteinovom jednadžbom, $\rightarrow E = m_e c^2$

i da je ta energija elektrona približno električna potencijalna energija $\rightarrow E_p = \frac{k \cdot e^2}{r_e}$ $k = \frac{1}{4\epsilon_0 \epsilon_r}$

tada je radius elektrona $\rightarrow r_e \approx \frac{k \cdot e^2}{m_e \cdot c^2}$

ili kada se uvrste vrijednosti za k , e , m_e i c :

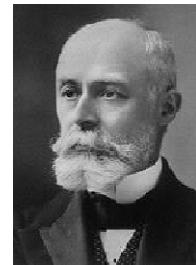
$$r_e = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

20

Otkriće radioaktivnosti

Francuski fizičar H. BECQUEREL je našao da uranove rude i spojevi zacrnjuju fotografsku ploću, fluoresciraju i izbijaju nabijeni elektroskop.

Poljakinja M. CURIE SKLODOWSKA je ispitala to isijavanje na uranovu smolinicu i ustanovila da je ta uranova ruda aktivnija od čistog uran-oksida.

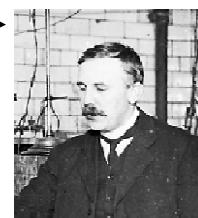


MARIE i PIERR CURIE iz uranova smolinica izolirali su veoma aktivnu elementarnu tvar koju su nazvali polonij. Iste godine (1898.) izolirali su još aktivniji element koji su nazvali radij, a pojavu isijavanja zraka Marie Curie je nazvala radioaktivnošću.



Becquerel je nakon ovih otkrića utvrdio da se radioaktivno zračenje može otkloniti jakim magnetom.

Novozelandski fizičar ERNEST RUTHERFORD → otkrio je da se u radioaktivnom zračenju nalaze najmanje dvije vrste zraka koje je nazvao α - i β -zrakama.



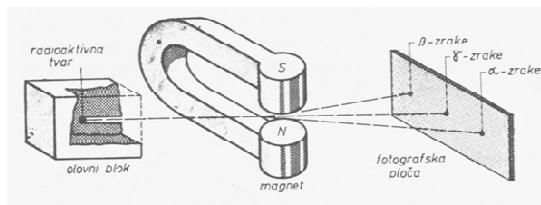
Kasnije je Francuz P. VILLARD je našao i treću vrstu zraka, γ -zrake.

Karakteristično je za te tri vrste zraka da se u magnetskom polju različito vladaju:

α -zrake otklanjaju se na jednu stranu,

β -zrake na drugu stranu

γ -zrake se ne otklanjaju.



Na temelju otkolona ustanovljeno je da su:

α -zrake pozitivno nabijene,

β -zrake negativno nabijene

γ -zrake su elektromagnetske zrake s kratkom valnom duljinom (0,001 do 0,1 nm).

23

β -zrake su struja elektrona koja izlazi iz radioaktivnog elementa.

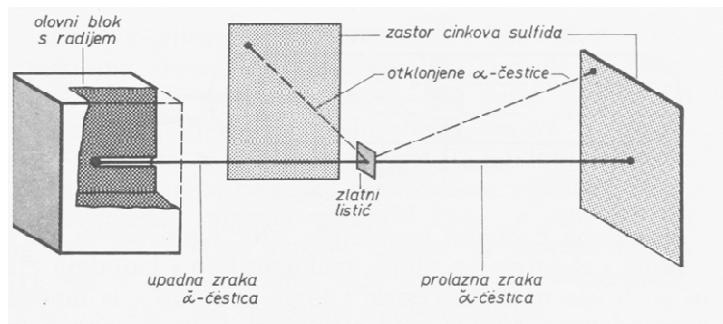
Za α -zrake Rutherford je našao da su pozitivno nabijeni dijelovi atoma helija.

Otkriće elektrona i radioaktivnosti je nedvojbeno pokazalo da atomi elemenata nisu kompaktne, nedjeljive čestice, već da se sastoje od još manjih čestica.

24

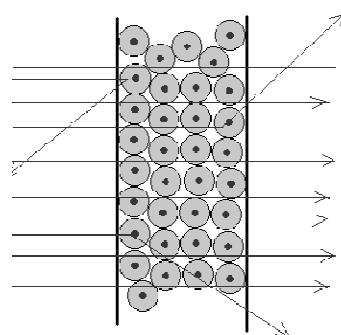
Atomska jezgra

RUTHERFORD je 1911 pokusom pokazao da je masa atoma skupljena u čestici koja je otprilike 10 000 puta manja od samog atoma.



25

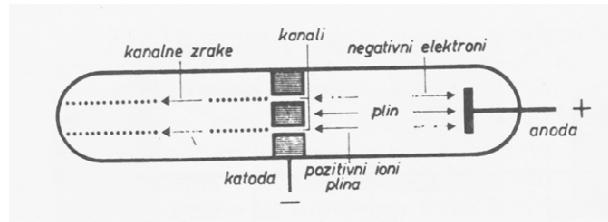
Otklon α -čestica prolazom kroz atome metala:



26

Proton

Njemački fizičar GOLDSTEIN primjetio je da u Crookesovoj cijevi nastaju zrake koje se šire od anode, tj pozitivnog pola, i prolaze kroz katodu, ako je probušena u obliku kanala.

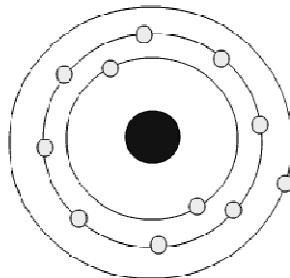


Ustanovljeno je da su to pozitivno nabijene čestice kojima je odnos e/m mnogo manji, tj masa mnogo veća od istog odnosa kod elektrona. Taj odnos je ovisan o plinu koji se u velikom razrjeđenju nalazi u cijevi. Ako je u cijevi vodik, čestice kanalnih zraka nose pozitivan naboј koji je jednak, ali suprotan naboјu elektrona. Masa čestice jednaka je masi atoma vodika ($e/m = 10^5 \text{ C g}^{-1}$). Zaključeno je da je to atomska jezgra vodikova atoma koju je Rutherford nazvao **proton**. Kako je atom neutralna čestica, pozitivno nabijen proton nastaje kada vodikov atom izgubi jedinični negativni naboј, tj. elektron. Prema tome, vodikov atom sastoji se od protona kao jezgre i jednog elektrona.

27

Rutherfordov model atoma

Rutherford je dao model atoma u kojem oko pozitivno nabijene jezgre 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 ima pozitivan naboј, jednak ali suprotan naboјu elektrona. Jezgre ostalih atoma imaju pozitivan naboј koji je višekratnik naboјa protona, tj sadrže tolik broj protona. Praktički, cijela masa atoma skupljena je u jezri.



28

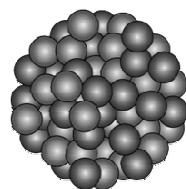
Izotopi i struktura atomske jezgre

Engleski fizičar F. SODDY našao je da olovo u radioaktivnim rudama ima manju atomsku masu od olova u običnim olovnim rudama.

Soddy je atome jednog te istog elementa koji se međusobno razlikuju po masi, ali su identični po kemijskim osobinama, nazvao ***izotopima***.

J. CHADWICK je otkrio da se u atomskoj jezgri nalaze čestice kojih je masa neznatno veća od mase protona, ali te čestice nemaju električni naboј i nazvao ih je ***neutronima***.

29



Broj protona i neutrona u jezgri naziva se ***masenim brojem*** (A).

Izotopi su atomi kojih jezgra sadrži isti broj protona, ali različit broj neutrona.

Simbole izotopa pišemo tako da broj mase stavljamo kao indeks lijevo gore, a atomski broj lijevo dolje:

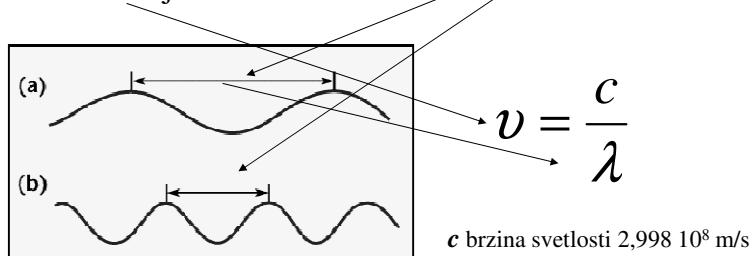
$${}^A_Z E$$

30

ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA

ELEKROMAGNETSKO ZRAČENJE

Elektromagnetsko zračenje je karakterizirano valnom duljinom i frekvencijom:

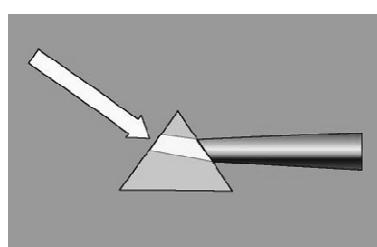


1

Jedinica frekvencije je $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$

Elektromagnetsko zračenje prema valnim duljinama ili frekvenciji dijelimo u spektar elektromagnetskog zračenja.

Vidljiva svjetlost staklenom prizmom ili optičkom rešetkom rastavlja se na crvenu, narančastu, žutu, zelenu, modru i ljubičastu boju; što se naziva **spektar**. Boje kontinuirano prelaze jedna u drugu.



2

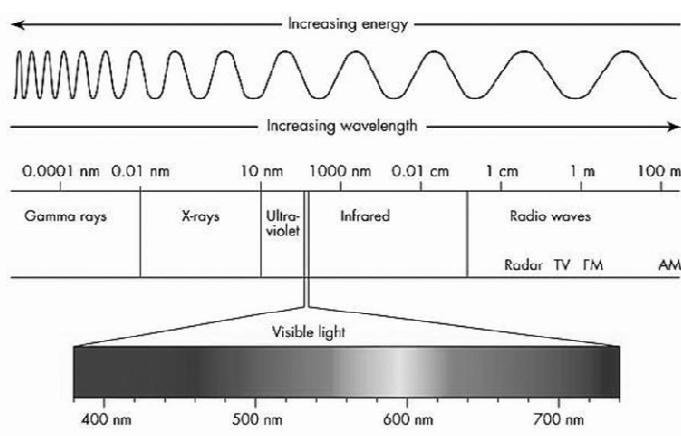
1

Pomoću prizme od kremena moguće je dobiti spektar zraka manje valne duljine sve do 200 nm. Te se zrake nazivaju ***ulraljubičastim*** ili ***ultravioletnim zrakama***, a njihovo spektralno područje se naziva ulraljubičastim ili ultravioletnim područjem.

Prizmom od kamene soli (NaCl) moguće je dobiti spektar zraka veće valne duljine od 800 nm pa do 10^5 nm. To spektralno područje se naziva ***infracrveno područje***, a zrake infracrvene zrake.

3

Valne duljine svih valova čine tzv. ***elektromagnetski spektar***



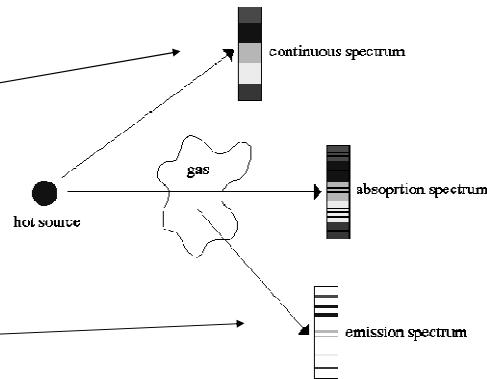
4

EMISIJA I APSORPCIJA SVJETLOSTI

Užarena čvrsta tijela i tekućine emitiraju zrake koje daju **kontinuirani spektar**.

To je spektar svih mogućih valnih duljina.

Užareni plinovi daju **linijski spektar**, tj. emitiraju samo zrake određene valne duljine.



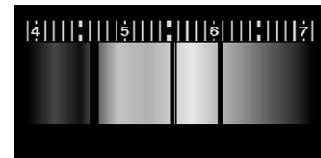
Emisiji linijski spektar plinovitih tvari karakterističan je za određeni element.
5

Linijski spektar daju svi elementi kada tvari na visokoj temperaturi pretvorimo u užareno plinovito stanje.

Ova metoda analitičke kemije naziva se **spektralna analiza**. Za nju je potrebna naprava **spektroskop** ili **spektrograf**.

KIRCHOFF i BUNSEN su našli tzv. **apsorpcijske spektre**.

Ako se kroz neku prozirnu tvar pusti svjetlost svih boja, i zatim prolazna svjetlost rastavi na spektar, u kontinuiranom spektru dobiju se točno određena područja uža ili šira crne boje. Tvari apsorbiraju (ugase) točno određena spektralna područja, odnosno zrake točno određene valne duljine.



6

Emisijaki i apsorpcijski spektri su strogo karakterizirani prirodom tvari koja ih daje.

Iz toga se mora zaključiti da im je izvor **atom** tvari.

U atomima postoje dijelovi koji mogu emitirati i apsorbirati elektromagnetske valove.

KIRCHOFF i BUNSEN su ustanovili da plinovi apsorbiraju zrake iste valne duljine koje i emitiraju, pa u atomima moraju postojati titrajni mehanizmi odnosno **oscilatori** koji mogu titrati s točno određenim brojem titraja.

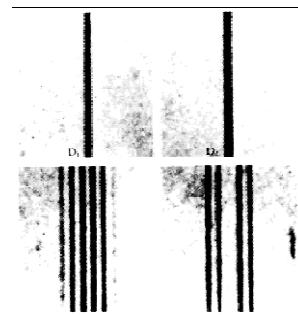
Otkrićem elektrona riješen je problem što su oscilatori u atomu.

7

Nizozemski fizičar H. A. LORENTZ ustvrdio je da su elektroni u atomu oni koji emitiraju ili apsorbiraju svjetlost. On je prorekao i utjecaj magnetskog i električnog polja na linije spektra odnosno njihovo cijepanje u više finih linija.

P. ZEEMAN je pronašao da se spektralna linija utjecajem magnetskog polja rastavlja u više linija (tzv. **Zeemanov efekt**).

STARK je pronašao da se spektralne linije rastavljaju utjecajem električnog polja.



8

Sve ovo su bili dokazi da emisijski linijski spektar ovisi o elektronskoj strukturi atoma.

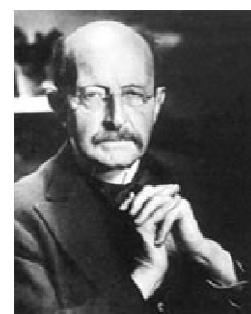
Ostalo je pitanje zašto atomi pojedinih elemenata emitiraju, odnosno apsorbiraju zrake baš **točno određenih valnih duljina**.

9

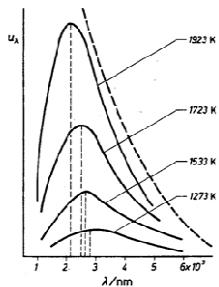
KVANTNA TEORIJA

Užarena čvrsta tijela emitiraju kontinuirani spektar. Međutim intenzitet svih boja u spektru nije isti. Intenzitet određene boje ovisi o temperaturi. S porastom temperature tijela pomiče se intenzitet boja zračenja prema kraćim valnim duljinama (odnosno višim frekvencijama).

Njemački fizičar **MAX PLANCK** objavio je rezultate mjerjenja koji su pokazali kako je razdijeljena energija zračenja (E_λ) po intervalu valne duljine uzduž kontinuiranog spektra i kako se mijenja raspodjela s temperaturom tijela koje zrači.



10



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 (λ) odnosno porastom titraja zračenja,

$$E_{\max} \propto \frac{1}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

pa je energija zračenja proporcionalna broju titraja

$$E \propto \nu$$

11

Planck je 1901. odbacio postavku kinetičke teorije topline o kontinuiranoj raspodjeli energije 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, koja je proporcionalana frekvenciji zračenja ν .

Najmanji ***kvant energije*** dat je ***Planckovom jednadžbom***:

$$E = h\nu$$

12

Gdje su:

E = energija kvanta zračenja

v = broj titraja (frekvencija)

h = konstanta proporcionalnosti ili **Planckova konstanta**
 $(6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s})$

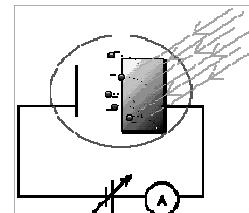
Energija koju može zračiti ili apsorbirati neko tijelo je **višekratnik** najmanjeg kvanta energije: $E = n \cdot h \cdot v$

n = cijeli broj ($n = 1, 2, 3, \dots$) tj. broj atoma, molekula ili tzv. oscilatora

13

FOTOELEKTRIČNI EFEKT I KVANT SVJETLOSTI ILI FOTON

Godine 1887. i 1888. otkriveno je da metal na koji padnu ultraljubičaste zrake emitira sa svoje površine negativne električne naboje.

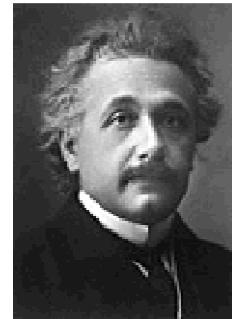


THOMSON (1898) je ustanovio da su ti negativni naboje elektroni. Emitiranje elektrona s površine metala utjecajem ultraljubičastih i rendgenskih zraka nazvano je **fotoelektrični efekt**.

Ispitivanjem je nađeno da je za izazivanje fotoelektričnog efekta potrebna svjetlost valne duljine manja od određene maksimalne duljine vala, odnosno minimalne frekvencije. Maksimalna duljina vala, koja još izaziva fotoelektrični efekt, naziva se **fotoelektričnim pragom**.

14

EINSTEIN je 1905. postavio teoriju da se svjetlost koja padne na metalnu ploču fotoćelije, sastoji od kvanta svjetlosti energije $h\nu$. Kvant svjetlosti nazvan je **foton**.



Metal apsorbira svjetlost i cijela energija fotona pretvara se u energiju fotoelektrona.

Dio energije elektron upotrijebi da izade iz metala i ta se energija naziva energija izlaženja E_i . Preostali dio energije ostaje kao kinetička energija fotoelektrona.

15

Energija fotona jednaka je zbroju energije izlaženja i kinetičke energije:

$$h\nu = E_i + \frac{mv^2}{2}$$

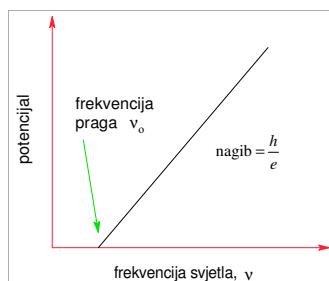
To je **Einsteinova fotoelektrična jednadžba**.

Kako je $\frac{mv^2}{2} = eU$ gdje je U potencijalna razlika potrebna da zaustavi fotoelektron, to je:

$$eU = h\nu - E_i \quad \text{ili} \quad U = \frac{h\nu}{e} - \frac{E_i}{e}$$

16

Potencijalna razlika potrebna da se zaustavi struja fotoelektrona upravno je razmjerna frekvenciji upadne svjetlosti.



Frekvencija ν_0 , koja odgovara potencijalu nula, jest frekvencija fotoelektričnog praga. Iz nagiba pravca dobijemo odnos h/e . Iz tog odnosa Millikan je 1912. izračunao vrlo točnu vrijednost Planckove konstante h .

17

BOHROV MODEL ATOMA

Rutherfordov model atoma nije mogao riješiti problem linijskih spektara. Prema Rutherfordovom modelu elektron kruži oko jezgre isto kao što kruži Zemlja oko Sunca. Veličina te putanje ovisi o energiji elektrona, a može biti bilo koje veličine. Elektron koji kruži morao bi proizvesti zračenje tj. svjetlost one frekvencije kakva je frekvencija kruženja oko jezgre. Zbog stalnog zračenja energije brzina okretanja bi se smanjivala i putanja bi se sve više približavala jezgri, a frekvencija okretanja oko jezgre bi bila sve veće i veća. To znači da bi vodikov spektar morao dati spektar svih valnih duljina tj. kontinuirani spektar. Pokusi su pokazivali da je vodikov spektar linijski i da je vodikov atom stabilan.

18

Kvantna teorija i odnos između energije zračenja i energije elektrona omogućili su danskom fizičaru **NIELSU BOHRU** da 1913. riješi ptanje linijskih spektara, odnosno elektronsku strukturu atoma.

Bohr je riješio ovaj problem primjenom Planckove i Einsteinove teorije.

Svjetlost frekvencije ν može neka tvar emitirati ili apsorbirati samo u kvantima energije $h\nu$. Vodikov atom čiji elektron kruži na određenoj putanji oko jezgre može emitirati kvant svjetlosti $h\nu$ samo kada elektron skoči na određenu putanju bliže jezgri na kojoj ima manju energiju, i to manju upravo za energiju zračenja $h\nu$.



19

Da bi dobio rješenja za model atoma vodika Bohr je postavio tri postulata.

Prvi Bohrov postulat

Atom vodika može postojati u određenim stanjima tzv. stacionarnim stanjima pri kojima ne emitira energiju.

To znači da se elektron 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 **najstabilnije stanje** atoma.

Postulat ≡ aksiom = "temeljna istina" koja se ne dokazuje i služi kao osnova svake matematičke teorije

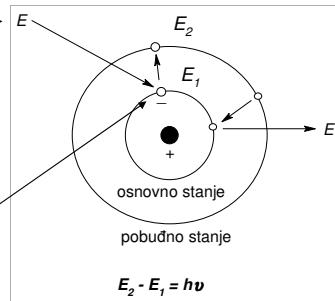
20

Drugi Bohrov postulat

Apsorpcija i emisija energije od atoma zbiva se samo prilikom skoka elektrona s jedne dopuštene putanje na drugu.

Dovedemo li atomu izvana energiju, tako da prijeđe u stanje s više energije relativno prema normalnom stanju, tada kažemo da se atom nalazi u **pobuđenom stanju**.

Elektron tada mora prijeći na jednu od udaljenijih putanja, odnosno na viši **energijski nivo**.



21

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:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

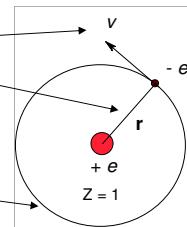
Elektron se nalazi veoma kratko u višem energijskom nivou i elektron skače natrag iz višeg u niži energijski nivo, a pri tome **emitira** količinu energije određenu gornjom jednadžbom.

Frekvencija kvanta energije zračenja jest:

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

22

Bohr je izračunao **radijus** putanja, **brzinu** kruženja elektrona i **energiju** stacionarnih stanja vodikova atoma prepostavivši da su putanje elektrona kružnice **orbite**.



Elektron se okreće oko jezgre uz pomoć centripetalne sile:

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

Ta sila mora biti jednaka Coulombovoj sili privlačenja između naboja jezgre **+Ze** i naboja elektrona **-e**:

$$F = k \frac{Ze \cdot e}{r^2}$$

23

Spajanjem dvije jednadžbe:

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

ili

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

Bohr je prepostavio da je djelovanje elektrona na njegovoj kružnoj putanji - tj. umnožak od njegova impulsa **mv** i opsega kružne putanje **$2r\pi$** - cijelobrojni višekratnik **n** (=1, 2, 3, ...) Planckova kvanta djelovanja, **h**: $mvr \cdot 2\pi = n \cdot h$

Kutna je količina gibanja ili kutni zamah ili impulsni moment ili impuls putanje (ili vrtnje) elektrona :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

To je **prvi Bohrov kvantni uvjet**, a **$h/2\pi$** je **Bohrova jedinica**.

24

Kvadriranjem jednadžbe i zamjenom $mv^2 = kZe^2/r$ za **radijus** putanje dobijemo:

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2 k}$$

Broj **n** nazvan je **glavnim brojem** Bohrove putanje.

Radijusi Bohrovih orbita rastu kao kvadri kvantnih brojeva:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots n^2$$

25

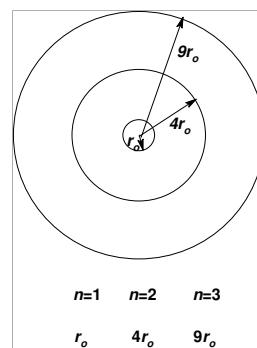
Kod **vodikova** je atoma $Z=1$, pa je radijus Bohrove orbite za normalno stanje ($n=1$) vodikova atoma:

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2 k} = 5,29167 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 52,9167 \text{ pm}$$

Radijus je svake daljnje moguće orbite:

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

Radijus orbite prvog pobuđenog stanja je 4 puta veći. Radijus drugog pobuđenog stanja je 9 puta veći itd.



26

Energija pojedinih stanja elektrona u jednoelektronskom atomu (npr. H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺) je:

$$E_n = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4 k^2}{n^2 h^2}$$

Energije pojedinih Bohrovih orbita odnose se kao brojevi $1/n^2$.

Najnižu energiju ima **atom vodika** ($Z=1$) u normalnom stanju ($n=1$):

$$E_1 = \frac{2\pi m e^4 k^2}{h^2} = 2,18 \cdot 10^{18} \text{ J}$$

Toliki rad se mora obaviti da se vodikovu atomu otrgne njegov jedini elektron. Pri tom preostaje vodikov ion, odnosno proton, a ta energija se naziva **energija ionizacija**.

Ova energija je eksperimentalno izmjerena i za vodikov atom iznosi

$$13,6 \text{ eV} = 13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 2,18 \cdot 10^{18} \text{ J.}$$

27

Treći Bohrov postulat

Mogući su skokovi elektrona u bilo koji energijski nivo.

Ako se elektron jednoelektronskog atoma nalazi u energijskom stanju kojemu odgovara kvantni broj n_2 i prijeđe li u energijsko stanje kome odgovara manji kvantni broj n_1 , pri tome zrači energiju (*drugi Bohrov postulat*):

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Frekvencija emitirane spektralne linije:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

28

Valni broj emitiranog fotona $1/\lambda$ ($=v/c$) jednak je:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4 Z^2 k^2}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

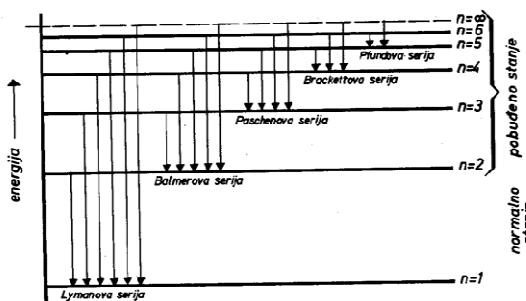
Za vodikova atom je $Z=1$, i uvrste li se numeričke vrijednosti za m , e , k , c i h , te cijelobrojne vrijednosti za n , dobiju se valni brojevi spektralnih linija vodika.

$$\frac{1}{\lambda} = 1,09678 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ m}^{-1}$$

Iz jednadžbe proizlazi da se vodikov linijski spektar mora sastojati od više serija linija (treći Bohrov postulat).

29

Navedeni teoretski rezultati potpuno su u skladu sa stvarnim činjenicama. Tako je orkrivena serija linija vodikova spektra, a također izmjerena i tzv. Rydbergova konstanta, što je sve bilo u skladu s Bohrovom teorijom. N. Bohr je 1922. za svoju teoriju dobio Nobelovu nagradu.



Sl. 5.8. Dijagram energetskih nivoa i spektralne serije vodika

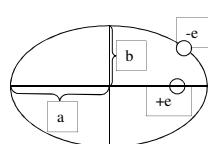
30

SOMMERFELDOVO POOPĆENJE BOHROVE TEORIJE

Stark je 1913. ustanovio da se vodikove spektralne linije cijepaju u jakom električnom polju na više bliskih linija. Osim toga je nađeno da su vodikove spektralne linije dobivene spektroskopima velike moći rastavljanja zapravo niz vrlo bliskih linija koje se međusobno razlikuju po valnoj duljini za oko 0,005 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.

1

SOMMERFELD je 1915. pretpostavio da se elektron oko jezgre okreće ne samo po kružnim već i po **eliptičnim putanjama**, analogno okretanju planeta oko središta privlačenja.



Primjenivši kvantne uvjete na eliptične putanje, velika poluos ***a*** određena je glavnim kvantnim brojem ***n***, dok je mala poluos ***b*** dana odnosom:

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

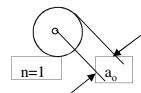
gdje je ***k*** tzv. ***sporedni ili azimutski kvantni broj***, koji ima sve cijelobrojne vrijednost tj. od 1 do ***n***.

Za ***k=n*** je ***b=a*** i 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***.

2

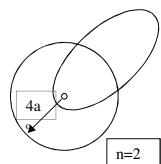
Azimutski kvantni broj k može imati sve cijelobrojne vrijednosti od 1 do n ,

Jednom te istom kvantnom stanju uvijek odgovara jedna kružna putanja (kad je $k=n$) i $n-1$ eliptičnih putanja s istom velikom poluosu.

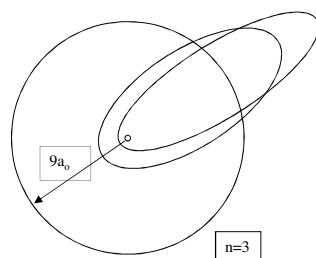


Kad je $n=1$ može biti $k=1$ i u prvom energijskom nivou ili K-ljusci postoji samo kružna putanja.

3



Kad je $n=2$, $k=1$ i $k=2$, 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 ($n=3$) itd.

4

Energija elektrona unutar jedne te iste elektronske ljeske ovisi o izduženosti njegove eliptične putanje, tj. o azimutskom kvantnom broju k .

Najnižu energiju unutar određene elektronske ljeske ima elektron koji se kreće po **najizduženijoj** elipsi, tj. kojemu je kvantni broj

$$k=1.$$

Energijski podnivoi najizduženijih elipsa označuju se i slovom:

$$s$$

Podljeske se $k = 1$ s - najizduženija elipsa (podljeska), označavaju najniža energija

slovima: $k = 2$ p
 $k = 3$ d
 $k = 4$ f

5

Bohr-Sommerfeldova teorija daje ispravan broj orbita, odnosno azimutskih kvantnih brojeva k unutar određenog glavnog energijskog nivoa. Međutim, vrijednosti azimutskog kvantnog broja nisu odgovarale eksperimentalnim rezultatima analize spektara u magnetskom polju.

Eksperimentalne činjenice su pokazale da impuls vrtnje elektrona može biti i nula, što znači da se elektron ne okreće oko jezgre u orbiti već da titra prema jezgri i od jezgre.

Azimutski kvantni broj stoga može imati i vrijednost nula ili općenito

$$n-1$$

Zbog toga je uvedena nova oznaka za azimutski kvantni broj

$$l = n-1$$

6

Unutar elektronskih ljudskih određenih glavnim kvantnim brojem n postoje energijski podnivoi

s, p, d, f itd.

Broj podnivoa (podljudski) za određenu ljudsku jednak je glavnom kvantnom broju

n (jer je $k=1, 2, 3, \dots n$).

Kružne putanje elektrona imaju **maksimalnu** energiju unutar jedne elektronske ljudske to su podnivoi

1 s, 2 p, 3 d, 4 f itd.

Najnižu energiju imaju podnivoi **2 s, 3 s, 4 s, 5 s** itd. jer odgovaraju **najizduženijim** eliptičnim putanjama elektrona.

7

Azimutskom kvantnom broju l odgovaraju **energijski podnivoi**

1	energijski podnivo
0	s
1	p
2	d
3	f

8

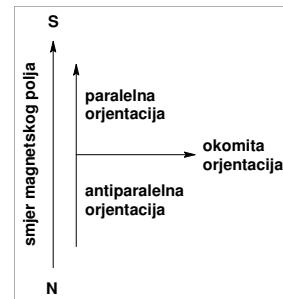
Magnetski kvantni broj

Kod okretanja elektron djeluje kao magnet.

Magnetskom momentu pripada **magnetski kvantni broj**

$$m_l$$

Magnetski kvantni broj pokazuje položaj magnetskih momenata odgovarajućih orbita elektrona u prostoru s obzirom na smjer nekog vanjskog magnetskog polja.



Magnetski kvantni broj m_l može imati sve cijelobrojne vrijednosti od $+l$ (paralelna orijentacija magnetskog momenta) do $-l$ (antiparalelnna orijentacija magnetskog momenta), kao i vrijednost nula (okomita orijentacija):

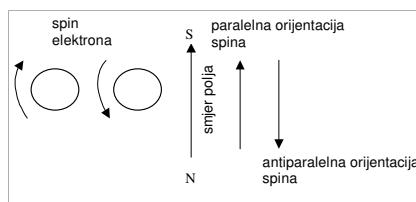
$$m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$$

9

Kvantni broj spina

Ispitivanjem spektara elemenata nađeno je da su njihove karakteristične linije sastavljene od parova linija (tzv. dubleta), koje se vrlo malo razlikuju u valnim duljinama, odnosno u energijama. Dubleti spektralnih linija uzrokovani su vrtnjom elektrona oko vlastite osi tzv. **spinom**.

Elektron se vlada kao mali magnet s južnim i sjevernim polom. Taj mali magnet se u magnetskom polju orientira **paralelno** ili **antiparalelno**, što ovisi o vrtnji elektrona.



10

Vlastiti kutni zamah elektrona iznosi $1/2(h/2\pi)$, tj polovicu Bohrove jedinice. Paralelnom smjeru 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 drugome. Ovim energijskim stanjima odgovara **kvantni broj spina** koji označujemo s s .

Kako $h/2\pi$ odgovara jedinici kvantnog broja ($n=1$), to kvantni broj spina ima vrijednost:

$$s=1/2 \text{ (} h/2\pi \text{)}$$

a **kvantni broj orijentacije spina** m_s može imati vrijednosti:

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

11

Kvantni brojevi imaju vrijednosti

Oznaka	Vrijednost
n	$1, 2, 3, \dots \infty$
l	$0, 1, 2, \dots, (n-1)$
m_l	$+l, \dots, 0, \dots, -l$
m_s	$+1/2, -1/2$

12

VALOVI MATERIJE I DE BROGLIEOVA HIPOTEZA

Važno otkriće napravio je francuski fizičar LOUIS DE BROGLIE [Luj d'Brolj] ustanovivši 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 postoji potpuna analogija s obzirom na korpuskularna i valna svojstva.

De Broglie je ovako zaključivao: Energija fotona (kada se manifestira kao val) s frekvencijom v jednaka je prema Plancku

$$E = h \cdot v \quad \text{dok je prema Einsteinu: } E = m \cdot c^2$$

13

Izjednačavanjem jednadžbi

$$mc^2 = hv$$

ili impuls fotona je

$$mc = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Odnos između valne duljine **fotona** i njegove **mase** i **brzine** prikazan je jednadžbom:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

De Broglie je ustvrdio da se analogna jednadžba može primjeniti i na **elektron** mase m i brzine v , tj. da je **duljina vala elektrona**

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

14

Duljina vala smanjuje se s porastom brzine elektrona, a beskrajno je velika kad elektron miruje. ***De Broglieova jednadžba*** vrijedi za sve vrste čestica te je ***univerzalan zakon*** koji povezuje valna i korpuskularna svojstva materije - ***dvojnu prirodu materije.***



De Broglie je svoju jednadžbu primjenio i na kvantnu teoriju strukture atoma i tako postavio početke ***valne***, odnosno ***kvantne mehanike***.

15

Impuls elektrona (mv) na svojoj kružnoj putanji (opseg 2 πr) mora biti:

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$

Valna duljina (λ) elektrona, odnosno njezin cjelobrojni umnožak ($n\lambda$) mora biti jednak opsegu kružne putanje. Na kružnoj putanji može stati samo cijeli broj valnih duljina da ne dođe do poništenja vala interferencijom, a time i do nestanka impulsa elektrona

$$n\lambda = 2\pi r$$

Valna duljina takvog vala je:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

16

U atomu su moguće samo putanje elektrona kojima je radijus

$$r = \frac{n\lambda}{2\pi}$$

Dalje slijedi da je:

$$mv = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{odnosno} \quad mv \cdot 2\pi r = nh$$

Za razliku od Bohrove teorije, u De Broglievoj hipotezi ima kvantni broj ***n*** svoje logično fizičko značenje, tj ***n je broj valnih duljina elektrona*** na određenoj kružnoj putanji.

17

KVANTNA MEHANIKA I STRUKTURA ATOMA

De Broglieova hipoteza o valnoj prirodi elektrona, bila je početak ***valne*** odnosno ***kvantne mehanike***. Daljnji doprinos za razvoj moderne teorije strukture atoma dao je 1927. **HEISENBERG** tzv.***principom neodređenosti***:

Nemoguće je istodobno točno odrediti brzinu, odnosno impuls (mv) elektrona i njegov položaj u prostoru.

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 predožbu o elektronskoj strukturi atoma. Zbog te neodređenosti u položaju i impulsu, možemo govoriti samo o ***vjerojatnosti nalaženja elektrona u određenom području prostora oko atomske jezgre***.

18

Kvantnomehanički model atoma bitno se razlikuje od Bohr-Sommerfeldova u tome što zanemaruje određene putanje elektrona i zamjenjuje ih prostorom vjerojatnosti nalaženja elektrona. Taj prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona možemo predvići kao elektronski oblak različite gustoće oko atomske jezgre.

Problem povezivanja korpuskularne i valne prirode elektrona riješio je **SCHRODINGER** (1926) svojom *valnom jednadžbom elektrona*. Rješenja valne jednadžbe daju **vjerojatnoće prostora** (volumena) u kojem se elektron može nalaziti.

Matematičko rješenje valne jednadžbe pokazuje da valnu funkciju karakteriziraju **četiri kvantna broja** koja odgovaraju kvantnim brojevima n, l, m_l i m_s .

19

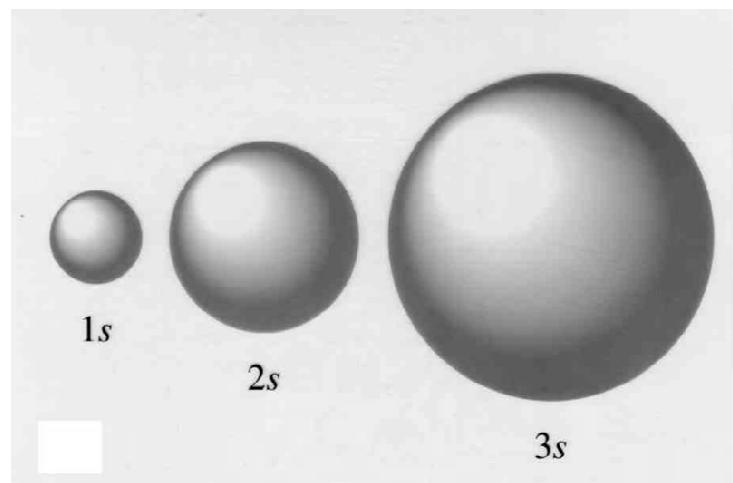
Valna funkcija koja odgovara kombinaciji brojeva n, l, m_l naziva se **orbitala**.

Tek primjenom računala bilo je moguće proračunati oblike svih orbitala i prikazati njihovu usmjerenošć u prostoru. Broj orbitala prema podljkusama je sljedeći:

Podljkuska	Broj orbitala
s	1
p	3
d	5
f	7

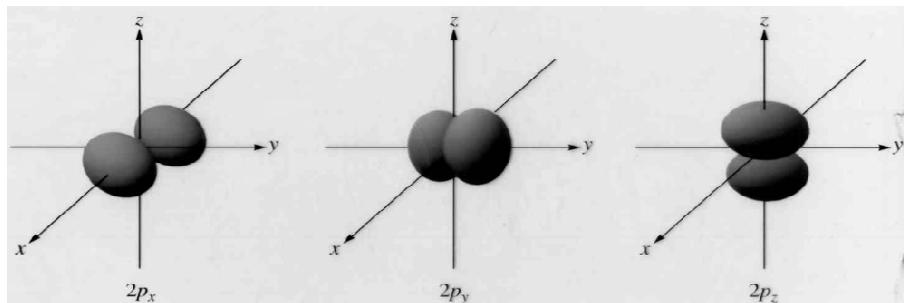
20

Oblik s orbitala



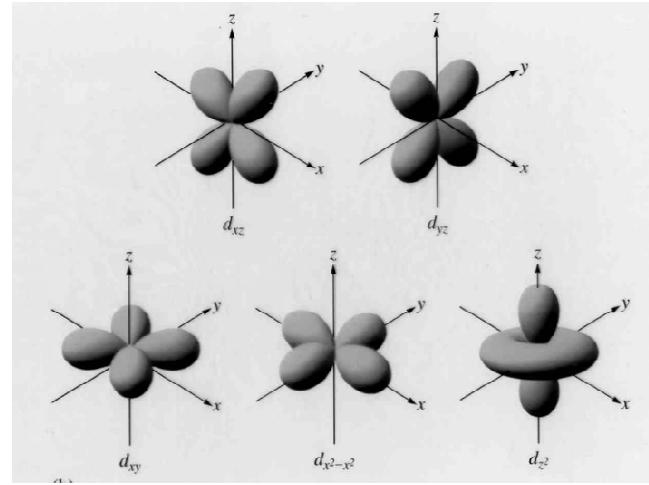
21

Oblik p orbitala



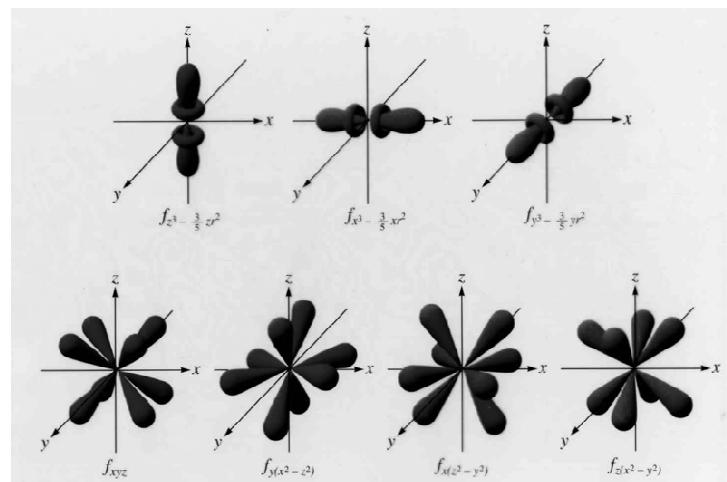
22

Oblik **d** orbitala



23

Oblik **f** orbitala



24

Raspodjela elektrona u kvantnim nivoima i Paulijev princip zabrane

Spektri 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 spektri rendgenskih zraka i kvantno mehanički račun da se ostali elektroni nalaze u L-, M-, i N-ljusci.

Raspodjela elektrona u pojedinim kvantnim nivoima određena je tzv. ***Paulijevim principom isključenja ili zabrane***:

U atomu ne mogu imati dva elektrona iste vrijednosti sva četiri kvantna broja n, l, m_l, m_s .

25

Isto kvantno stanje odnosno sva četiri kvantna broja n, l, m_l, m_s u atomu može imati samo jedan elektron.

Prema Paulijevom principu moguće je slijedeće grupiranje elektrona unutar kvantnih nivoa:

$n=1$

K - ljuska

Kod elektrona s glavnim kvantnim brojem $n=1$ postoje dva niza vrijednosti za četiri kvantna broja:

n	l	m_l	m_s
1	0	0	+1/2
1	0	0	-1/2

26

Po Paulijevom principu, znači da u **K-ljusci mogu postojati samo dva elektrona**. Ta dva elektrona se razlikuju samo po orijentaciji spina.

Kako je l jednak nuli, oba se elektrona nalaze u istoj **s-orbitali**.

Elektronsku konfiguraciju elektronske lјuske označujemo:

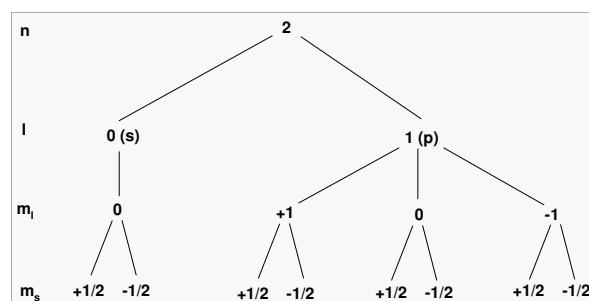
- glavnim kvantnim brojem (n)
- vrstom orbitale (l)
- brojem elektrona u istovrsnim orbitalama

To je za elektronsku konfiguraciju **K-ljuske**:

$$\mathbf{1s^2}$$

27

$n = 2$	L - lјuska
---------	------------



U L-ljusci može biti najviše **osam** elektrona.

Od tih 8 elektrona nalaze se **dva u s-orbitali**, a ostalih **šest u tri p-orbitale**.

Elektronska konfiguracija L-lјuske jest:

$$\mathbf{2s^2 2p^6}$$

28

Maksimalni broj elektrona u određenoj elektronskoj ljudsci je

$$\mathbf{2n^2}$$

Elektronske konfiguracije ljudski su:

Ljuska	Kvantni nivo (n)	Elektronska konfiguracija
K	1	1 s ²
L	2	2 s ² 2 p ⁶
M	3	3 s ² 3 p ⁶ 3 d ¹⁰
N	4	4 s ² 4 p ⁶ 4 d ¹⁰ 4 f ¹⁴
O	5	5 s ² 5 p ⁶ 5 d ¹⁰ 5 f ¹⁴ (5 g ¹⁸)
P	6	6 s ² 6 p ⁶ 6 d ¹⁰
Q	7	7 s ²

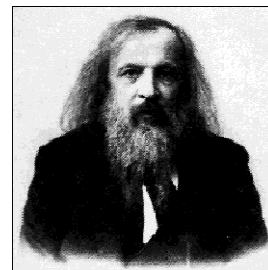
STRUKTURA ATOMA I PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

SVRSTAVANJE ELEMENATA I PERIODNI ZAKON

Otkrićem sve većeg broja kemijskih elemenata u 19. stoljeću, nastojalo ih se svrstati prema njihovim svojstvima. Prvi pokušaj napravljen je s **trijadama** elemenata, tj. grupiranje po tri elementa na osnovu njihovih sličnih svojstava. Engleski kemičar NEWLANDS je nizao elemente po rastućoj relativnoj atomskoj masi i ustanovio da se kemijska svojstva često ponavljaju kod svakog osmog elementa. Poredao je, tada poznate elemente, po **sedam** njih u **sedam** grupa i taj sustav nazvao zakonom **oktava**.

1

DMITRIJ IVANOVIĆ MENDELJEJEV (1869) objavio je tablicu elemenata svrstanih po relativnim atomskim masama i kemijskim svojstvima čistih tvari u šest vertikalnih grupa. Mendeljejev je sažeto obrazložio svoju tablicu:



2

1. Veličina relativne atomske mase (atomske težine) određuje svojstva elemenata a time i svojstva njihovih čistih tvari.
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 proreći.

3

Na temelju ovih postavki prorekao je postojanje šest elemenata koji onda nisu bili otkriveni i točno opisao njihova fizička i kemijska svojstva. Mendeljejevljev periodni sustav se dalje razvijao i dobio je takav oblik kakav on uglavnom i danas ima pod nazivom ***Periodni sustav kratkih perioda***.

Prepostavka da osobine kemijskih elemenata ovise o njihovim relativnim atomskim masama nije se slagala s četiri para elemenata koji nisu poredani po rastućim relativnim atomskim masama. Nizozemski fizičar VAN DEN BROEK (1911) zaključio je na temelju Rutherfordove teorije atomske jezgre, da su elementi u periodnom sustavu poredani po rastućem naboju jezgre, što je kasnije potvrdio Moseley, odredivši atomske brojeve mnogih elemenata.

Otkriće izotopa je također dokazalo da relativna atomska masa nije ona veličina prema kojoj su raspoređeni elementi u periodnom sustavu.

4

Prema tome, ***periodni zakon*** glasi:

elektronska struktura atoma a time svojstva i sastav čistih tvari periodički ovise o naboju jezgre atoma elementa.

Elementi su svrstani u sedam horizontalnih redova, koje nazivamo **periodama**:

- jedna vrlo kratku, od svega 2 elementa s atomskim brojevima 1 i 2 (vodik i helij);
- dvije kratke periode od po 8 elemenata;
- dvije duge periode svaka s 18 elemenata;
- jedna vrlo duga perioda od 32 elementa;
- jedna nepotpuna perioda od 24 elementa.

n		1 2		p block										f block					
s block	1	H	He																
	2	Li	Be																
	3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	B	C	N	O	F	Ne
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh												
Lanthanides																			
Actinides																			Lr

5

n		1 2		p block										f block					
s block	1	H	He																
	2	Li	Be																
	3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	B	C	N	O	F	Ne
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh												
Lanthanides																			
Actinides																			Lr

6

Svaka perioda počinje s alkalijskim elementom, a završava elementom plemenitog plina.

Periode su razdjeljene vertikalnim kolonama u *skupine* ili *grupe* kemijskih elemenata.

Elementi iste skupine grade čiste tvari sličnih kemijskih i fizičkih svojstava.

Prema novom prijedlogu ***Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju*** (IUPAC) elementi su svrstani u 18 skupina, koje su obilježene s arapskim brojevima od **1** do **18**.

7

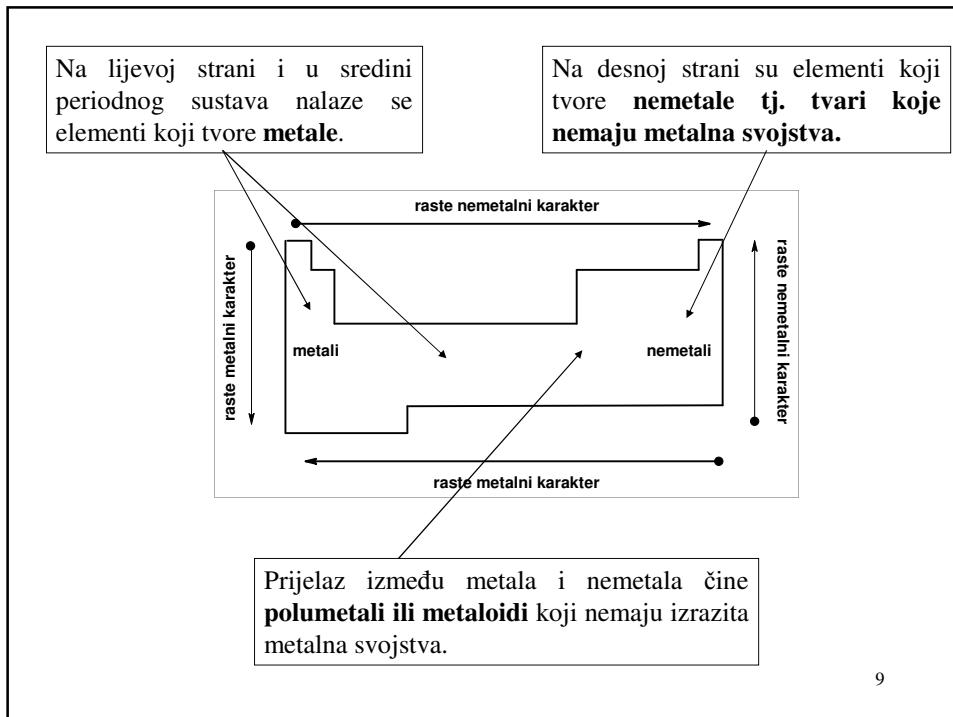
Elementi u skupinama 1 i 2 i u skupinama 12 do 18 nazivaju se ***glavnim elementima***.

Elementi u skupinama 3 do 11 nazivaju se **prijelaznim elementima**. Oni se nalaze u 4, 5, 6, i 7. periodi.



Unutar **6.** i **7.** periode, nalaze se u skupini **3** tzv. *unutrašnji prijelazni elementi*. Niz od 15 elemenata 6. periode naziva se *lantanidima* (ili *rjetke zemlje*), jer počinje s lantanom, a završava s lutecijem. Niz od 15 elemenata 7. periode naziva se *aktinidima* jer počinje s aktinijem.

8



9

Elektronska struktura atoma i periodni sustav elemenata

Počevši od vodika, u čijem se atomu oko jezgre nalazi jedan elektron, od elementa do elementa pridolazi u atom po jedan elektron, jer naboj jezgre raste za jedinicu.

Raspodjelu pridolazećih elektrona u elektronske ljudske određuje Paulijev princip.

Najjednostavniji je **vodik**. Jedini elektron nalazi se u K-ljusci odnosno u **1s** orbitali i kvantni brojevi su mu:

$$\begin{aligned} n &= 1 \\ l &= 0 \end{aligned}$$

Elektronska konfiguracija vodika je:

$$\begin{aligned} m_l &= 0 \\ m_s &= 1/2 \end{aligned}$$

$$\mathbf{H} \ 1s^1$$

10

Drugi po redu element je **helij**, koji ima dva elektrona. Kako u K-ljusci ima mjesta za dva elektrona s obrnutim spinovima, to drugi elektron pri izgradnji elementa dolazi u K-ljusku:

$$\begin{array}{ll} n = 1 & \text{Elektronska konfiguracija helija je:} \\ l = 0 & \\ m_l = 0 & \textbf{He } 1s^2 \\ m_s = +1/2 \text{ i } -1/2 & \end{array}$$

Litijev treći elektron ne može više po Paulijevom principu u K-ljusku, već prelazi u slijedeću L-ljusku.

Izgradnju elektronskih ljudskih i orbitala možemo predviđati tako da svaku orbitalu prikažemo kao kvadratični u kojem stavljamo elektrone.

11

Element	Broj elektrona	Orbitalni dijagram				Elektronska konfiguracija
		1s	2s	2p	3s	
H	1					$1s^1$
He	2					$1s^2$
Li	3					$1s^2 2s^1$
Be	4					$1s^2 2s^2$
B	5					$1s^2 2s^2 2p^1$

L-ljuska s glavnim kvantnim brojem $n=2$ može primiti $2n^2=8$ elektrona. U atome elemenata iza bora u L-ljusku može se prema tome smjestiti još 5 elektrona. Time nastaju atomi ugljika, dušika, kisika, fluora i neon-a

12

Element	Broj elektrona	Orbitalni dijagram	Elektronska konfiguracija
C	6	1s 2s 2p 3s ↑↓ ↑↓ ↑↑	1s ² 2s ² 2p ²
N	7	1s 2s 2p 3s ↑↓ ↑↓ ↑↑↑↑	1s ² 2s ² 2p ³
Ne	10	1s 2s 2p 3s ↑↓ ↑↓ ↑↓↑↓↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶
Na	11	1s 2s 2p 3s ↑↓ ↑↓ ↑↑↓↓↑↓↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹
Mg	12	1s 2s 2p 3s ↑↓ ↑↓ ↑↓↑↓↑↓↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²

Neonom je popunjena L-ljuska i novi elektron u atomu **natrija**, koji ima 11 elektrona mora u novu M-ljusku.

13

Elektroni se razmještaju unutar istovrsnih orbitala (np. p-orbitala) tako da broj nesparenih elektrona s paralelnim spinovima bude maksimalan (**HUNDOVO pravilo**).

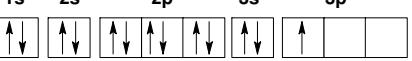
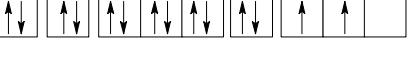
To je posljedica međusobnog odbijanja elektrona koji zato nastoje ući svaki u svoju orbitalu. To se može pokazati na primjeru dušika koji nema ovakvu konfiguraciju:



već

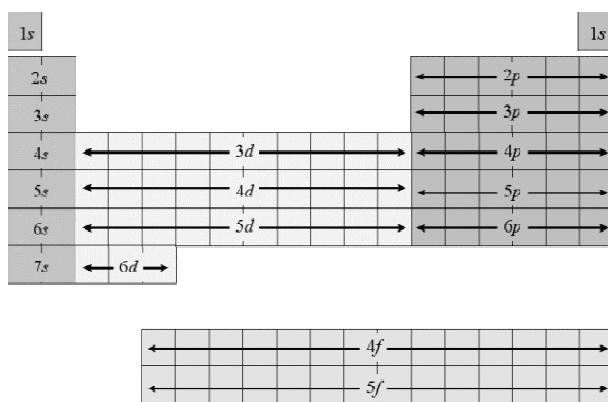


14

Element	Broj elektrona	Orbitalni dijagram	Elektronska konfiguracija
		1s 2s 2p 3s 3p	
Al	13		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Si	14		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
P	15		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Ar	18		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

15

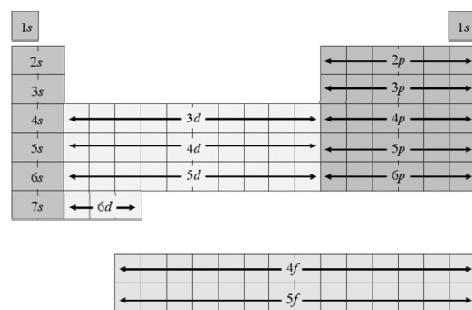
Iza popunjениh 3s i 3p-orbitala u M-ljusci novi elektron u slijedećem elementu **kaliju**, ne ulazi u **3d**-orbitalu M-ljuske, već u **4s**-orbitalu N-ljuske. Razlog ovom preskakivanju orbitala je taj što je energijski nivo 3d-orbitale viši od energijskog nivoa 4s-orbitale, pa se ona prije popuni elektronima.



16

Energijski nivoi 4p-orbitala su opet viši od energijskih nivoa 3d-orbitala, pa se nakon popunjavanja 4s-orbitale najprije popunjuju 3d-orbitale, a tek nakon tih 4p-orbitale.

Nakon punjenja 6s orbitale dolazi do punjenja 4f orbitala, a zatim 5d orbitala. Iza popunjene 7s orbitale, pune se 5f orbitali, a zatim 6d orbitali.



17

KEMIJSKA VEZA

Atomi se spajaju da bi nastao energijski stabilniji sistem.

Međusobnim spajanjem atoma istog elementa nastaju molekule tog elementa.

Spajanjem atoma raznih elemenata nastaju kemijski spojevi točno određenog i stalnog kemijskog sastava.

Međusobno se spaja točno određen broj atoma elementa.

Strategija međusobnog spajanja atoma događa se na tri načina.

1

POJAM VALENCIJE

Svojstvo atoma nekog elementa da se spaja s određenim brojem atoma nekog drugog elementa naziva se njegovom **valencijom**.

Elementi čiji se atomi spajaju s jednim atomom bilo kojeg drugog elementa nazivamo *monovalentnim*, tj. njegova je valencija jedan.

Np. vodik je monovalentan jer daje spojeve: HCl, H₂O, NH₃, CH₄, a nikad ne daje spojeve tipa HX₂, HX₃.

Valencije elemenata mogu se definirati brojem atoma monovalentnog elementa s kojim se spaja atom dotičnog elementa.:

2

H_2O – jedan atom kisika spaja s dva atoma monovalentnog vodika, pa je kisik ***divalentan***;

NH_3 – dušik u amonijaku je ***trivalentan***;

CH_4 – ugljik u metanu je ***tetravalentan***;

Kisik, dušik i ugljik su ***polivalentni***.

Kisik se spaja s većinom elemenata u različite okside, pa se iz konstitucije tih oksida lako može naći valencija dotočnog elementa:

3

Na_2O – natrij je monovalentan;

CaO – kalcij je divalentan;

Al_2O_3 – aluminij je trivalentan;

P_2O_3 – fosfor je trivalentan, ali može biti i

P_2O_5 – pentavalentan.

4

Jedan te isti element u različitim spojevima može biti različito valentan ili ***multivalentan***, odnosno može imati više valencija.

Uzrok međusobnog spajanja atoma pojedinih elemenata, a odatle i bit valencije, odnosno kemijske veze, objašnjava elektronska teorija valencije.

Kada se međusobno spajaju dva atoma ili više njih, oni to čine pomoću elektrona u vanjskim ljkuskama. Nepotpuna ili privremeno popunjena elektronska ljkuska daje elektrone za valenciju atoma. Valenciju atoma elemenata, a odatle i kemijska svojstva, određuje elektronska konfiguracija dviju vanjskih elektronskih ljkuski, odnosno orbitala.

5

Elekroni atoma dijele se u dvije klase:

➤ ***valentni elektroni*** – služe za vezanje atoma

➤ ***unutarnji elektroni*** – ne sudjeluju u kemijskoj vezi, tj. zadržavaju svoju konfiguraciju u svim spojevima dotičnog elementa.

Atomi se međusobno spajaju zato što čine energijski stabilniji sistem.

Da bi nastao energijski stabilniji sistem atomi prelaze u takve elektronske konfiguracije koje omogućuju da se snizi energija sistema. To je moguće na dva načina:

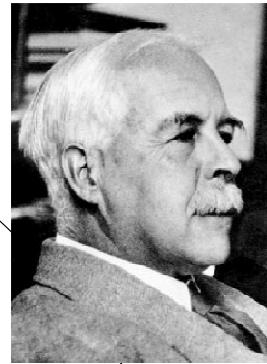
✓ da atomi pređu u pozitivno i negativno nabijene ione, koji međusobnim privlačenjem čine ***ionsku vezu***.

✓ da se atomi spoje stvaranjem zajedničkog elektronskog para izmjenjivanjem elektrona (uz oslobađanje energije izmjene) odnosno ***kovalentnom vezom***

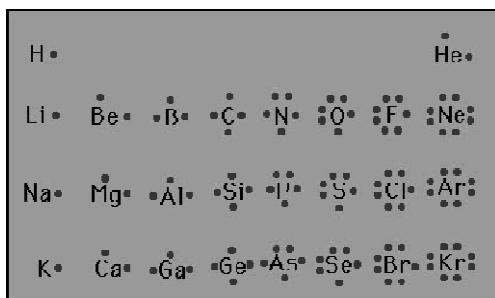
6

~~LEWISOVO OZNAČAVANJE ELEKTRONSKE STRUKTURE ATOMA~~

Američki kemičar Lewis je dao jednostavni način označavanja elektronske strukture atoma koji je naročito pogodan kod prikazivanja nastajanja kemijskih veza. U njegovom načinu prikaza elektronske strukture atoma daju se elektroni samo iz posljednje ljudske. Oko simbola za element elektroni se prikazuju točkicama.

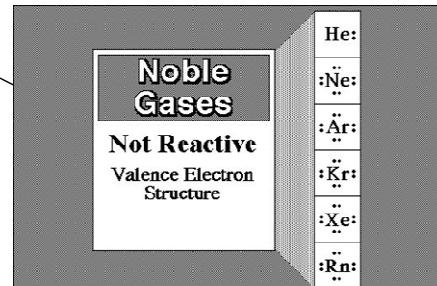


G. N. Lewis
1875-1946



7

Svi atomi elemenata međusobnim spajanjem žele poprimiti elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog plina odnosno osam elektrona u zadnjoj ljudsci



To se postiže:

IONSKOM VEZOM

KOVALENTNOM VEZOM

Chemical Bonds

**Forces of attraction
which hold atoms
together**

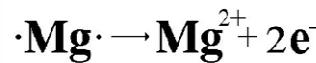
8

IONSKA VEZA

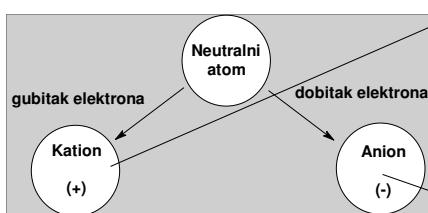
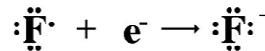
ION

Atom ili skupina atoma koja izgubi ili dobije jedan ili više elektrona tako da električki nije neutralna

Ion Formation



Ion Formation



Primjer nastajanja litij fluorida (LiF)

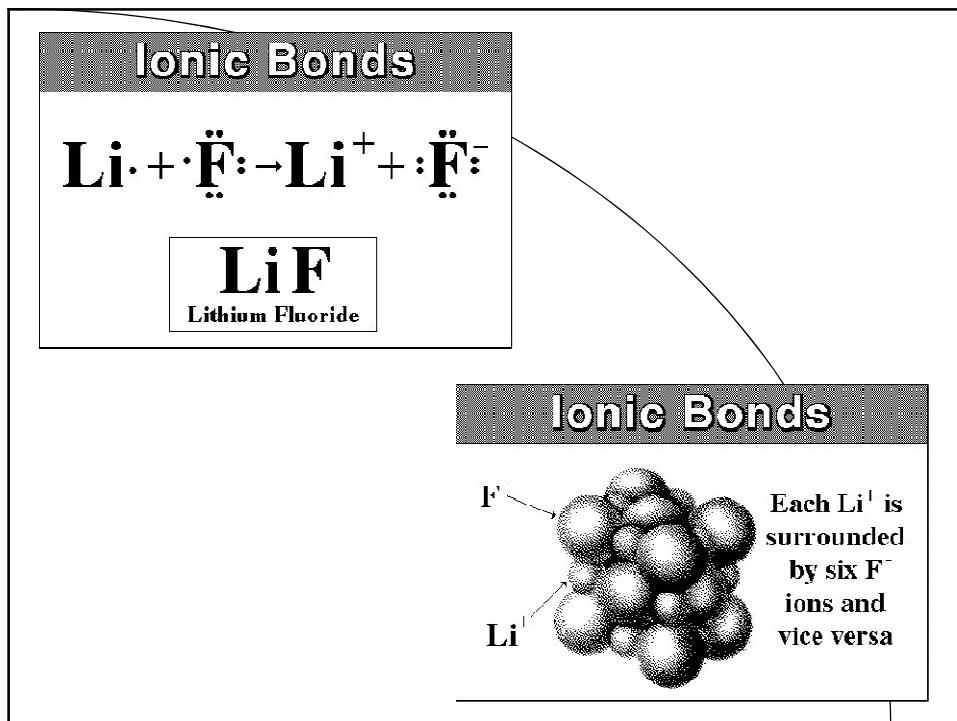
Litij (Li) ima 3 protona i 3 elektrona. Dva elektrona nalaze se u K-ljuski, a jedan u L-ljuski. On lako može izgubiti 1 elektron iz L-ljuske i tako nastaje kation koji ima 3 protona i 2 elektrona pa je neto naboј 1+ (količina naboja je jedinica naboja elektrona).

Fluorov atom (F) ima 9 protona i 9 elektrona. Dva elektrona su u K-ljuski, a 7 u L-ljuski. On lako prima 1 elektron i pravi fluorid ion F^- koji ima 9 protona i 10 elektrona, pa je neto naboј 1-.

Ionic Bonds



10



Ionsko stanje pišemo tako da ga stavljamo u desni gornji dio kemijskog simbola: Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} (u slučaju kada je naboј 1+, ili 1-, broj 1 se ne piše).

Imamo jednostavne ione kao što su npr. Na^+ i Cl^- ili monoatomni ioni i složene ili poliatomske ione kao što su npr. NO_3^- (nitrat ion) i SO_4^{2-} (sulfat ion), PO_4^{3-} (fosfat ion).

Višearomni ioni se s drugim atomima ne spajaju ionskom vezom.

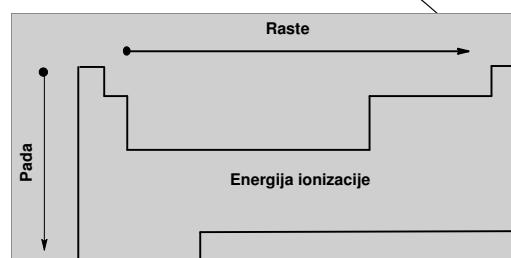
Za odvajanje elektrona od atoma da bi nastao pozitivan ion treba utrošiti energiju.

Ta utrošena energija naziva se **energija ionizacije**

Atom to lakše daje elektron drugom atomu što je manja utrošena energija za oslobođenje tog elektrona iz atoma, tj. što je manja energija ionizacije E_i .

12

Najmanju energiju ionizacije imaju atomi elemenata na lijevoj strani periodnog sistema (1. i 2. skupina) pa ti elementi lako prave pozitivne ione. Energija raste kod elemenata na desnoj strani periodnog sustava.



Energija ionizacije pada od gore prema dole u periodnom sustavu. To je uslijed povećanja atomskog radijusa i slabljenja privlačnih sila jezgre.

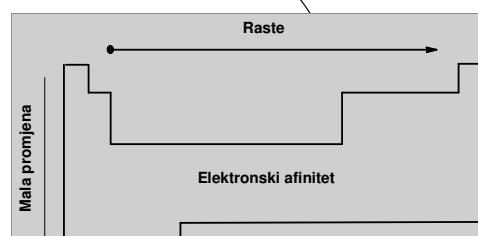
13

Prilikom primanja elektrona oslobođa se energija.

Veličina te oslobođene energije naziva se elektronski afinitet (E_a). Atom koji prima elektron, lakše ga prima što mu je veći elektronski afinitet odnosno što je oslobođena energija vezanja elektrona viša.

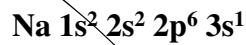
Općenito, metalni atomi imaju tendenciju da gube elektrone, a nemetalni atomi (elementi) primaju elektrone.

Najveći elektronski afinitet imaju atomi na desnoj strani periodnog sistema (17. skupina), pa upravo ti atomi lako prave negativne ione.

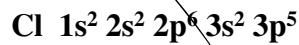


14

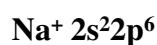
Mjesto elementa u Periodnom sustavu odnosno njegova elektronska konfiguracija zadnje ljske nam može pomoći u predviđanju naboja ionske forme tog elementa.



Primjer elektronske strukture Na i Cl:



Natrij može dati svoj jedan elektron iz 3s orbitale kloru u njegovu 3p orbitalu

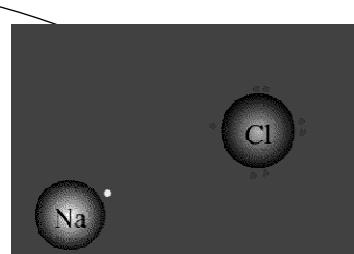


$2s^2 2p^6$

Prijelazom elektrona od natrija na klor nastaje Na^+ metalni ion i Cl^- kloridni ion. Svaki od njih sada ima oktet elektrona u zadnjoj valentnoj ljski



15



Atom koji daje elektron naziva se **elektron-donor**.

Atom koji prima elektron naziva se **elektron-akceptor**.

Prema tome Na je *elektron-donor*, a Cl *elektron-akceptor*.

16

Ionski spojevi

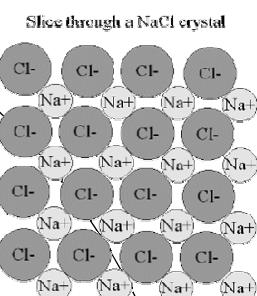
Ionski spojevi nastaju kada jedan ili više elektrona pređe s jednog neutralnog atoma na atom drugog elementa. Tako nastanu pozitivni i negativni ioni. Suprotno nabijeni ioni privlače jedan drugog i na taj način čine ionski spoj.

Ioni u ionskom spolu **nisu kemijski vezani** jedan za drugog nego su vezani na principu čistog elektrostatskog privlačenja.

Ionski spojevi su općenito kombinacije metala i nemetala.

17

Čisti ionski spojevi svoje atome organiziraju u tri dimenzije i oni imaju svoju karakterističnu prostornu rešetku atoma. Zbog toga se oni ne mogu opisati molekularnom formulom nego se opisuju upotrebom empirijskih formula. Naboji se međusobno poništavaju i molekula je prema vazi električki neutralna. 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 npr. natrij-klorid).



18

Zbog jakog električnog privlačenja suprotno nabijenih iona kristali su prilično tvrdi i imaju visoko talište i vrelište.

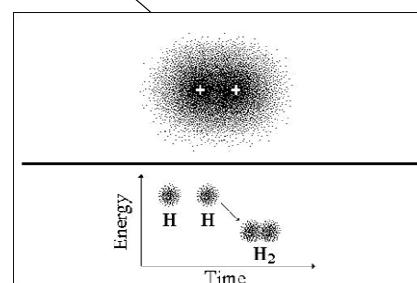
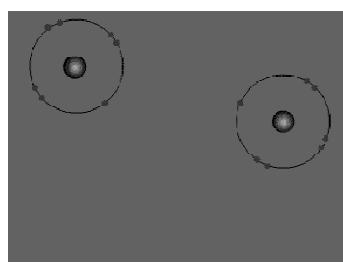
Ionski spojevi su obično lako topljivi u vodi. Vodena otopina provodi električnu struju, jer se u njoj nalazi slobodan ion.

19

KOVALENTNA VEZA

Postoji još jedna vrsta veze koja je univerzalnija od ionske veze, a koja se naziva *kovalentnom vezom* (lat. con = s ili su).

Atomi elemenata se spajaju zbog toga da zajednički postignu stanje niže energije (primjer vodika)



20

Prema klasičnoj Lewisovoj oktetnoj teoriji valencije kovalentna veza nastaje iz nastojanja atoma da međusobno povezani postignu stabilniju elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina, odnosno oktet (kod vodika dublet).

Kod kovalentne veze atom ne predaje elektrone drugom atomu, već svaki od njih daje po jedan elektron i stvore jedan ili više zajedničkih elektronskih parova.

Covalent Bonds

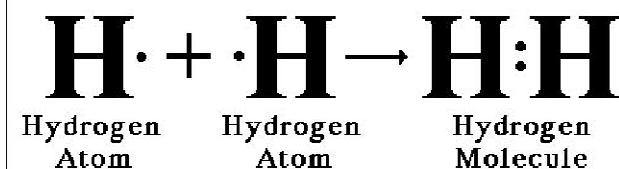


Covalent Bonds

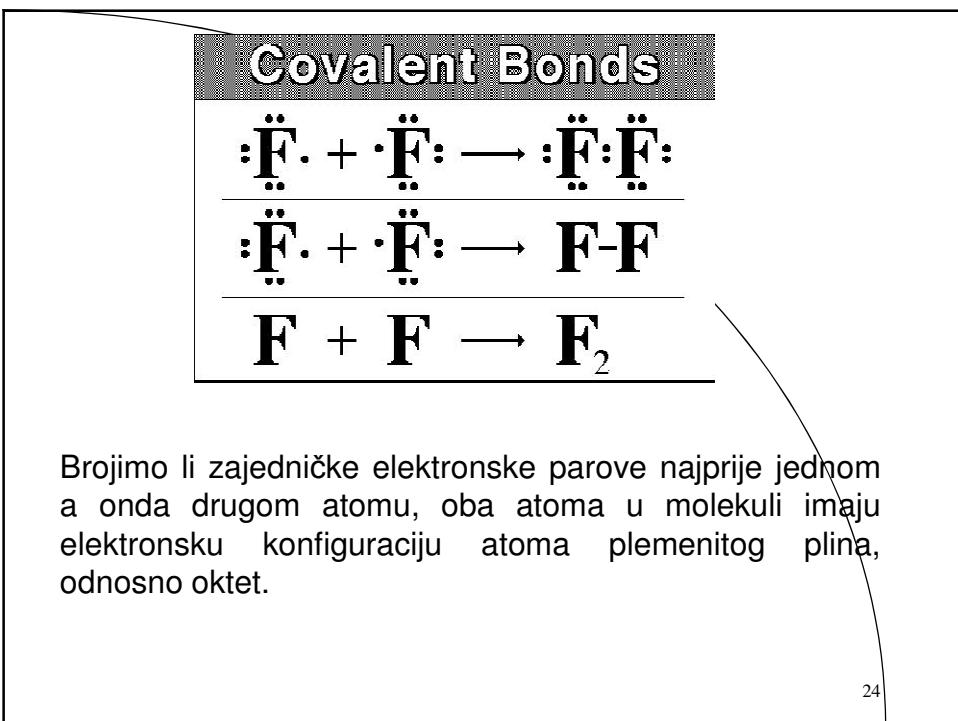
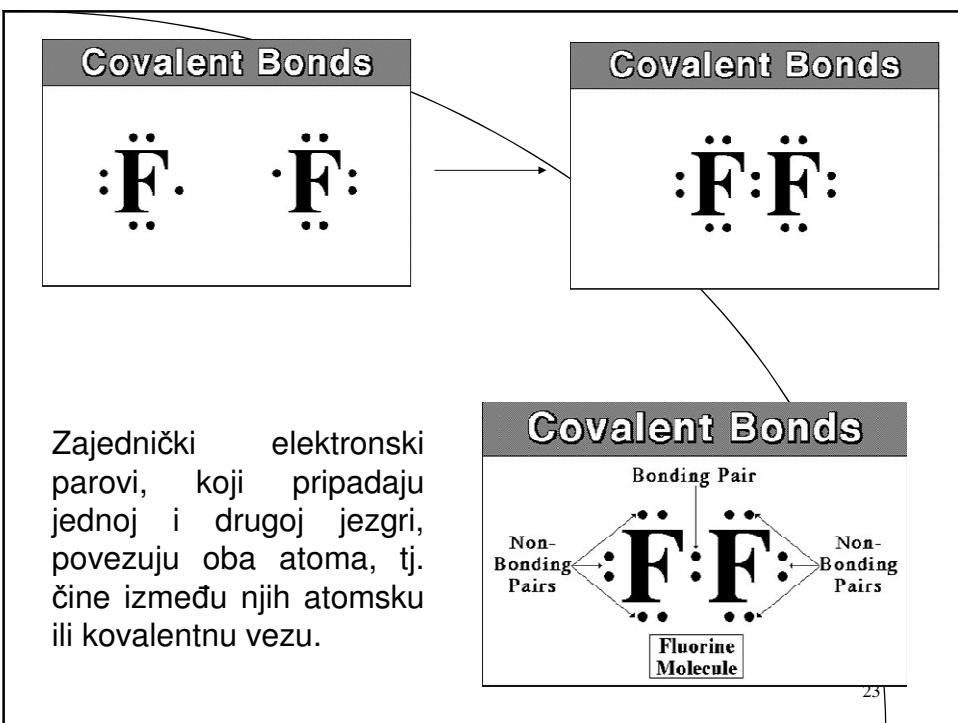


21

Covalent Bonds



22



24

Kovalentna veza nastaje stvaranjem zajedničkih elektronskih parova

Broj veza potrebnih da atom postigne konfiguraciju plemenitog plina ovisi o broju valentnih elektrona odnosno o položaju elementa u periodnom sustavu elemenata.

Element	Elektronska konfig. zadnje ljeske	Broj valentnih elektrona	Broj veza potrebnih za oktet
C	2s ² 2p ²	4	4 (8 - 4)
N	2s ² 2p ³	5	3 (8 - 5)
O	2s ² 2p ⁴	6	2 (8 - 6)
F	2s ² 2p ⁵	7	1 (8 - 7)

25

U mnogim molekulama atomi da bi dobili oktet moraju dijeliti više parova elektrona.

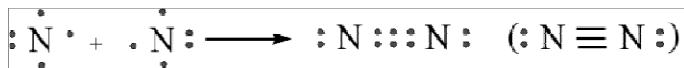
Ako dijele dva para elektrona tada nastaje **dvostruka veza**.

Molekula kisika:



Ako dijele tri para elektrona tada nastaje **trostruka veza**.

Molekula dušika:

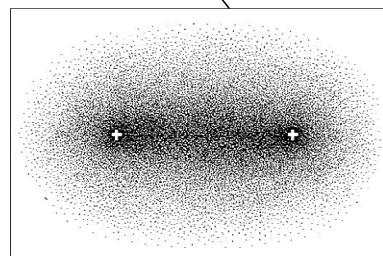
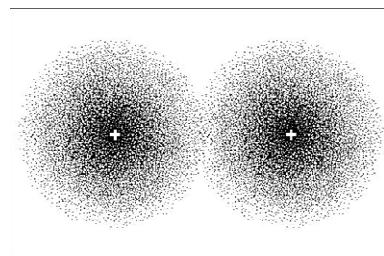


Svaki dušik ima 5 valentnih elektrona, pa oni trebaju izmjeniti 3 para tako da svaki ima oktet.

26

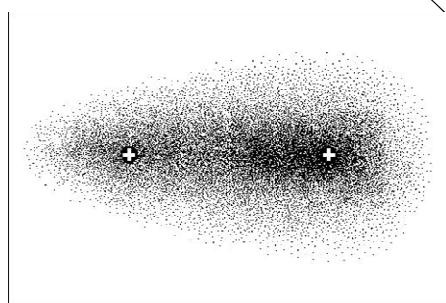
POLARNOST KOVALENTNE VEZE

Kada oba atoma iste vrste, imaju jednak afinitet za elektrone tada je elektronski oblak *simetričan*. Takav je slučaj kod molekula vodika i klora.



27

Vežu li se kovalentnom vezom dva ili više raznovrsnih atoma koji mogu imati različiti afinitet za elektrone, tada atom s većim afinitetom jače privuče elektronski oblak kovalentne veze.



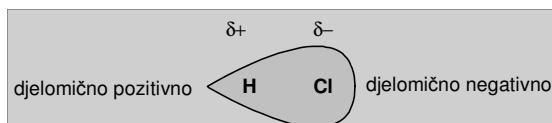
Time dolazi do **asimetrične** raspodjele negativnog naboja u molekuli

28

Jedan dio molekule postaje relativno negativno nabijen (kome je bliži elektronski par), a drugi postane relativno pozitivno nabijen.

Molekula tada ima **dipolni karakter**, odnosno kovalentna veza ima *djelomični ionski karakter*.

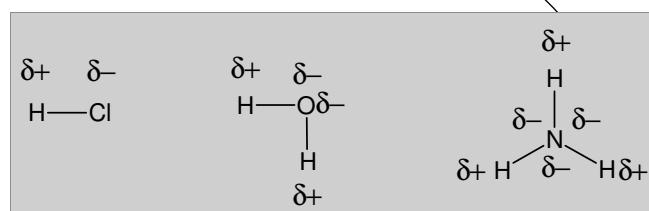
Dipolni karakter ima npr. molekule klorovodika (HCl)



jer atomi klora imaju veći afinitet za elektrone nego atom vodika.

29

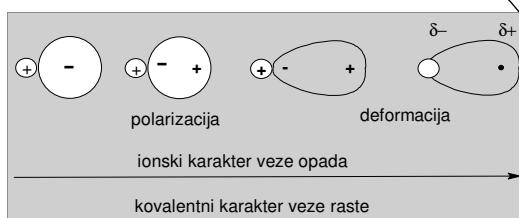
Dipolni karakter imaju i molekule vode (H_2O) i amonijaka (NH_3), jer i atomi kisika i dušika imaju veći afinitet za elektrone nego atom vodika.



30

Polarizacija aniona (djelomični kovalentni karakter ionske veze)

Ako se kation (pozitivni ion) nalazi u neposrednoj blizini aniona (negativni ion), tada pozitivno nabijeni kation privlači 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. To isto vrijedi i za polarizaciju kationa s anionom. Postoje određeni uvjeti koji pogoduju prijelazu iz ionske u kovalentnu vezu.

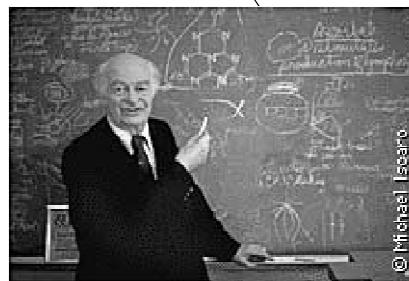
31

Elektronegativnost atoma

Snagu kojom atom nekog elementa privlači elektrone u kovalentnoj vezi mjeri se električnim dipolnim momentom molekule.

Tu snagu privlačenja elektrona nazivamo **elektronegativnošću**.

LINUS PAULING je pokazao da se elektronegativnost svake pojedine vrste atoma može brojčano izraziti tzv. **Koefficijentom relativne elektronegativnosti**.

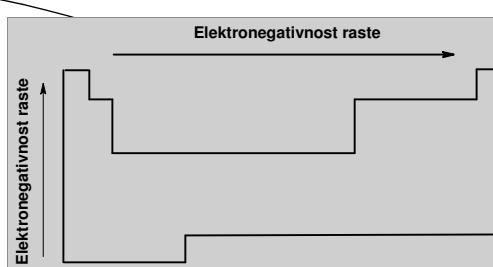


32

Atomi cezija i francija imaju najmanju relativnu elektronegativnost s vrijednošću 0,7, a najveći atom fluora s vrijednošću 4. Atom kisika s vrijednosću 3,5 te dušika i klor s vrijednošću 3,0 na drugom su, odnosno trećem mjestu iza fluora. Atom vodika je u sredini s vrijednošću 2.

H 2						
Li 0,98		B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4
Na 0,93						Cl 3,2
K 0,82						Br 3
Rb 0,82						I 2,7
Cs 0,79						At 2,2
Fr 0,7						

33



❖ Što ima atom veću relativnu elektronegativnost, to jače privlači elektrone.

❖ Što su dva atoma jedan od drugoga dalje na skali relativnih elektronegativnosti, to je veći stupanj ionskog karaktera veze među njih.

34

- ❖ Kada je razlika u relativnoj elektronegativnosti 1,9 udio je ionskog karaktera veze oko 50%.
- ❖ Spojevi s razlikom većom od 1,9 mogu se prikazati s ionskom formulom, a oni s manjom razlikom kovalentnom strukturu.
- ❖ Atomi s velikom elektronegativnosti lako tvore negativne ione (anione). To su sve atomi malih radijusa i u posljednjoj elektronskoj ljusci nedostaje im 1 ili 2 elektrona da postignu elektronsku strukturu plemenitog plina (np. F, Cl, Br, I, O, S).
- ❖ Atomi elemenata male relativne elektronegativnosti lako gube elektrone i lako tvore pozitivne ione (katione). Ti atomi imaju velike radijuse i u pretposljednjoj ljusci sadrže 8 elektrona, a u vanjskoj obično 1 ili 2 elektrona (npr. Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba).
- ❖ Što je veća razlika u relativnoj elektronegativnosti između elemenata, to je jača veza između njihovih atoma u kemijskom spolu.

35

METALNA VEZA

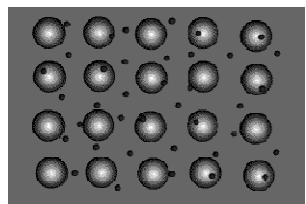
Metali su takve tvari koje imaju posebna svojstva i po njima se razlikuju od nemetala.

Glavna od svojstva metala jesu:

- velika električna i toplinska vodljivost
- metalni sjaj i kovkost
- dovođenjem toplinske i svjetlosne energije mogu emitirati elektrone.

36

Svojstva metala, zahtijevaju prisutnost «slobodnih» elektrona u kristalnim rešetkama metala. Lako pokretljivi elektroni prenose električnu i toplinsku energiju, apsorbiraju, a zatim emitiraju svjetlost vidljivih valnih duljina, omogućuju relativno lako deformiranje kristalne rešetke (zbog neusmjerenosti veze), a dovedenom energijom većom od energije ionizacije metal emitira elektrone.



37

MEDUMOLEKULSKE SILE

Da li će neka tvar biti čvrsta ili tekuća određeno je s dva faktora:

- kinetičkom energijom atoma, molekula ili iona, koji izgrađuju tu tvar, a koja uzrokuje da se čestice kreću odvojeno jedna od druge
- privlačnom silom između čestica koja čini da se one drže zajedno

1

- Ako je kinetička energija čestica veća od privlačnih sila među njima tada tvar neće biti kondenzirana u obliku tekućine ili čvrste tvari.
- Ako je kinetička energija manja od privlačnih sila tada je tvar čvrsta ili tekuća.

2

Imamo nekoliko oblika međumolekulske privlačne sile:

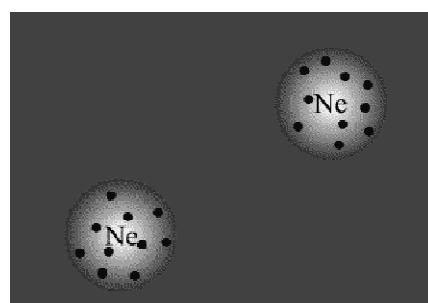
- ✓ **Dipol-dipol privlačne sile**
- ✓ **Vodikova veza**
- ✓ **Londonove privlačne sile**
- ✓ **Privlačne sile induciranih-dipola**
- ✓ **Ion-dipol privlačne sile**

Prve tri privlačne sile između molekula zajedno se nazivaju **van der Waalsove sile**.

3

Sve molekularne i međumolekularne privlačne sile su po svojoj prirodi elektrostatske.

One nastaju privlačenjem pozitivnog i negativnog dijela molekula. Njihova privlačna snaga može biti vrlo različita, a mnogo je slabija u usporedbi s silama koje drže atome na okupu unutar molekule.

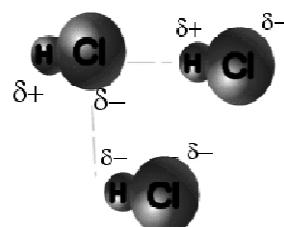


4

Dipol-dipol privlačne sile

Dipol-dipol privlačne sile nastaju u molekulama koje imaju dipolni moment odnosno kod kojih je jedan kraj molekule djelomično pozitivan, a drugi djelomično negativan.

Tada np. pozitivni kraj jedne molekule elektrostatski privlači negativni kraj druge molekule.



5

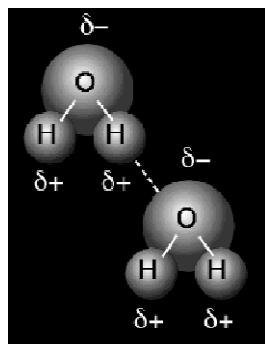
Dipol-dipol privlačne sile imaju snagu od 5 kJ do 20 kJ po molu.

One su mnogo slabije od kovalentne ili ionske veze. One dolaze do izražaja samo kada su molekule dovoljno blizu jedna drugoj.

6

Vodikova veza

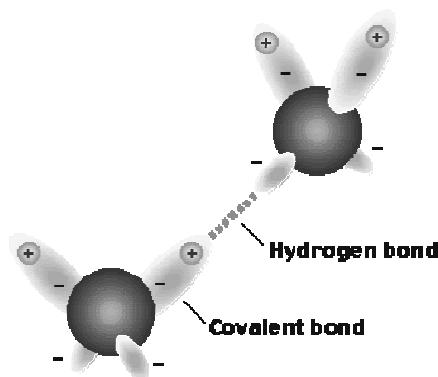
Vodikova veza je poseban oblik dipol-dipol privlačnih sila između molekula u kojima je vodik kovalentno vezan s jako elektronegativnim elementom kao što su fluor, kisik, dušik.



Raspodjela električnih naboja u tim slučajevima je vrlo ekscentrična.

7

Vodikova veza je slabija od ionske i kovalentne veze i snaga joj je u rasponu od 4 kJ do 50 kJ po molu.



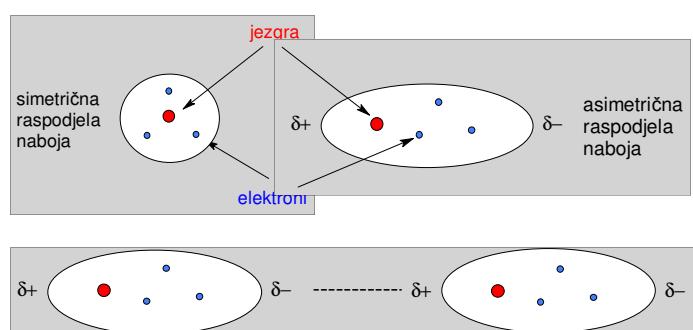
8

Vodikova veza nije ograničena samo na istovrsne molekule koje sadrže atom najveće relativne elektronegativnosti. 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 velika topljivost amonijaka u vodi može rastumačiti postojanjem vodikove veze između molekula H_2O i NH_3 .

9

Londonove privlačne sile

Londonove privlačne sile su najslabije međumolekulske sile. Te sile povremeno nastaju uslijed nesimetrične raspodjele elektrona unutar atoma odnosno molekula.

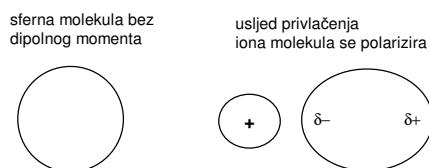


Londonove privlačne sile postoje među svim molekulama.

Privlačne sile induciranih-dipola

Inducirani dipoli nastaju kao rezultat djelovanja iona na molekulu koja **nije** dipol.

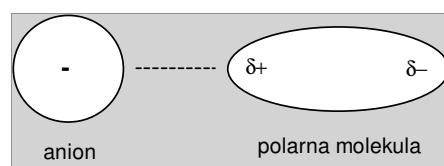
Kada se molekula bez dipolnog momenta nađe u blizini iona, tada ion privlači suprotni naboj te molekule i na taj je način polarizira.



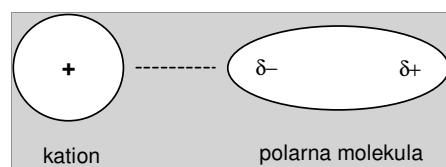
Nastale polarizirane molekule mogu sada privlačiti jedna drugu.

Ion-dipol privlačne sile

Ion-dipol privlačne sile nastaju kao rezultat elektrostatskog privlačenja između iona i molekule koja već ima dipolni moment



iii



12

OKSIDACIJSKI BROJ I STEHIOMETRIJSKA VALENCIJA

Valenciju atoma koja proizlazi iz stehiometrijskog odnosa međusobno spojenih atoma, nazivamo **stehiometrijska valencija**.

Stehiometrijska valencija atoma ovisi o **broju elektrona** koje je taj atom angažirao da se poveže s drugim atomima.

Način angažiranja elektrona može biti da:

- oba atoma daju elektrone u vezu
- jedan daje drugi prima elektrone

13

Umjesto naziva stehiometrijska valencija više se koristi naziv **oksidacijski broj** ili **stupanj oksidacije** koji odgovara **oksidacijskom stanju** atoma. Naime, uklanjanje elektrona s nekog atoma je reakcija oksidacije.

Oksidacijski broj može biti **pozitivan i negativan, te nula.**

Predznak se stavlja **ispred** broja, za razliku od pisanja naboja iona.

14

Postoje neka jednostavna pravila za određivanje oksidacijskog broja u kemijskim spojevima i ionima.

- Atomi u elementarnom stanju imaju oksidacijski broj nula
 $\begin{array}{c} 0 & 0 & 0 \\ \text{C}, \text{Zn}, \text{Fe} \text{ itd.} \end{array}$
- Elementi 1. skupine uvjek imaju oksidacijski broj +1
- Elementi 2. skupine uvjek imaju oksidacijski broj +2
- Kisik u svojim spojevima ima oksidacijski broj -2, osim u peroksidima gdje ima -1
- Vodik u spojevima ima +1, osim u metalnim hidridima (spojevi s elementima prve skupine) u kojima je -1

15

- Zbroj pozitivnih i negativnih oksidacijskih brojeva u neutralnoj molekuli mora biti nula
- Višeatomni ioni imaju sumu oksidacijskih brojeva jednaku vanjskom naboju iona
- Monoatomni ioni imaju oksidacijski broj jednak naboju iona

$\begin{array}{c} +1 -2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} +1 -2 \\ \text{H}_2\text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} -3 +1 \\ \cdot\text{NH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -2 +1 \\ \text{P}_2\text{H}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} +1 -1 \\ \text{Li H} \end{array}$	$\begin{array}{c} +1 -1 \\ \text{H Cl} \end{array}$
$\begin{array}{c} +1 -1 \\ \text{Cl F} \end{array}$	$\begin{array}{c} +1 -1 \\ \text{ICl} \end{array}$	$\begin{array}{c} +3 -1 \\ \text{ICl}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} +5 -1 \\ \text{IF}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} +4 -2 \\ \text{Pb O}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} +6 -2 \\ \text{Mn O}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} -4 +1 \\ \text{CH}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} -3 +1 \\ \text{C}_2\text{H}_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} +2 -2 \\ \text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} +4 -2 \\ \text{CO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} +1 +3 -2 \\ \text{H}_3\text{PO}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} +1 +5 -2 \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array}$
$\begin{array}{c} +4 -2 \\ \text{Cl O}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} +3 -2 \\ [\text{Cl O}_2]^- \end{array}$	$\begin{array}{c} +5 -2 \\ [\text{Cl O}_3]^- \end{array}$	$\begin{array}{c} +6 -2 \\ [\text{SO}_4]^{2-} \end{array}$	$\begin{array}{c} +7 -2 \\ [\text{Mn O}_4]^- \end{array}$	
$\begin{array}{c} +1 +4 -1 \\ [\text{K}_2\text{Pt Cl}_6] \end{array}$	$\begin{array}{c} +1 +6 -2 \\ [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \end{array}$	$\begin{array}{c} +2 -4 \\ \text{Mg}_2\text{Pb} \end{array}$			

16

OTOPINE

Otopine su homogene smjese čistih tvari. 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 količini od ostalih komponenata naziva se ***otapalom***, a ostale komponente nazivaju se ***otopljenim tvarima***.

17

Ovisno o agregatnom stanju tvari koja se otapa imamo tri slučaja:

- ✓ otopina čvrste tvari u tekućini
- ✓ otopina tekućine u tekućini
- ✓ otopina plina u tekućini.

18

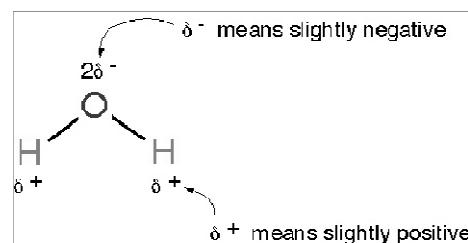
Otopine čvrstih tvari u tekućinama

Ove otopine nastaju miješanjem čvrste tvari s tekućinom. Koliko će se neke čvrste tvari otopiti ovisi o prirodi tvari i otapala, kao i o temperaturi otopine. Topljivost raste s porastom temperature.

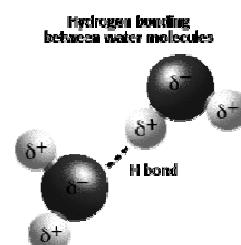
Vrijedi ovo pravilo: neka tvar otapa se u otapalu koje je kemijski slično toj tvari. Tako se čvrsti ugljikovodici otapaju u benzenu i benzinu, koji su i sami ugljikovodici. Soli kao ionski spojevi ne otapaju se u nepolarnom benzenu i benzinu, ali se otapaju u polarnoj tekućini (np. vodi) koja ne otapa nepolarne ugljikovodike.

19

Najčešće otapalo je voda. Voda otapa polarne i ionske spojeve zbog toga što molekula vode ima velik električni dipolni moment.



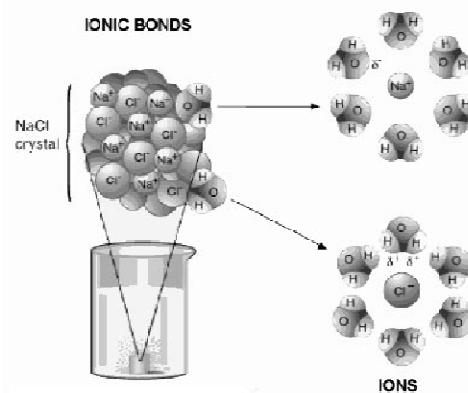
Zbog toga se molekule vode međusobno privlače vodikovom vezom



20

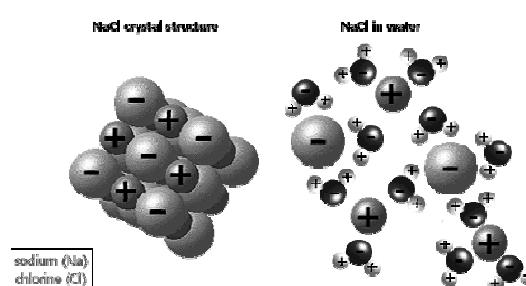
Kako se ionski spojevi otapaju u vodi?

1. Polarne molekule vode okružuju površinu ionskog kristala i dijelomično neutraliziraju naboј iona u kristalnoj rešetki
2. Privlačne sile između iona s površine kristala i iz unutrašnjosti kristala slabe
3. Molekule vode okružuju ion i odvode ga dalje od kristala (**hidratacija**)



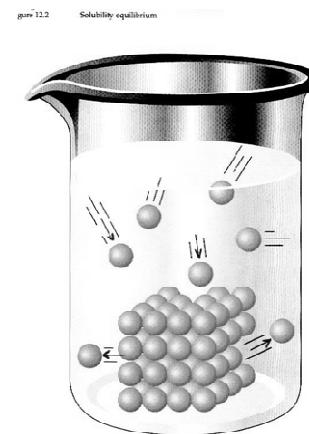
4. Konačni rezultat: ionski spoj je disociran, a njegovi ioni su uklopljeni među molekulama vode

21



22

Otapanjem kristala raste koncentracija otopljene tvari, odnosno njenih iona u otopini, te vjerojatnost prijelaza iona iz otopine natrag u kristalnu rešetku također raste. Konačno nastupa takvo stanje u kojem su obje brzine prijelaza jednake, tj. koliko iona iz kristalne rešetke prelazi u otopinu, toliko ih se iz otopine vraća natrag u kristalnu rešetku. Tada kažemo da se tvar više ne "otapa" u vodi ili da je otopina **zasićena** otopina.



23

Zasićena otopina neke tvari pri određenoj temperaturi jest ona otopina koja se nalazi u ravnoteži s neotopljenom čvrstom tvari.

24

Koncentracija tvari u zasićenoj otopini naziva se **topljivot** te tvari pri danoj temperaturi.

Otapanjem čvrste tvari u vodi ili se toplina oslobađa (temperatura otopine raste) ili se veže (temperatura otopine se smanjuje). To je **toplina otapanja**.

Promjena topljivosti čvrste tvari s promjenom temperature povezana je s toplinom otapanja preko općeg pravila za **svako ravnotežno stanje** koji je našao francuski kemičar LE CHATELIER [L Šatelje] i naziva se **Le Chatelierovim pravilom**:

Promjene li se vanjski uvjeti sistema, koji se nalazi u ravnoteži, tada se ravnoteža pomiče u smjeru ponovnog uspostavljanja prvobitnih uvjeta.

25

Čvrsta tvar će se otapati ako se prilikom otapanja tvari veže toplina. Otapanjem čvrsta tvar veže toplinu i time snizi povišenu temperaturu sistema tj. uspostavljaju se uvjeti kakvi su bili na početku.

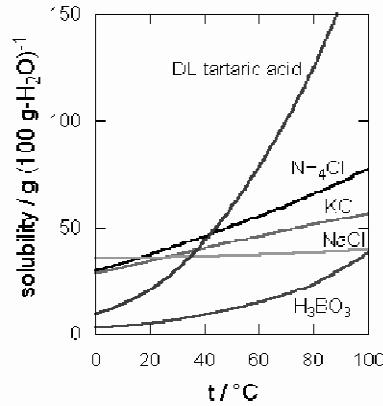
Obratno, kada se povisi temperatura sistema, čvrsta tvar će se iz otopine izlučiti (topljivost opada s porastom temperature), ako se pri izlučivanju veže toplina, odnosno pri otapanju oslobađa toplina.

26

Stavljanjem u odnos topljivosti s temperaturom dobivaju se krivulje topljivosti.

Iz krivulja topljivosti možemo dobiti ove podatke:

- ✓ koncentraciju zasićene otopine pri određenoj temperaturi
- ✓ masu čvrste tvari, koja iskristalizira iz otopine, određene koncentracije kada je ohlađena na određenu temperaturu
- ✓ red kojim tvari iskristaliziraju iz otopina uz određene uvjete. Ovo je važno za uklanjanje nečistoća iz tvari višestrukom kristalizacijom.



27

Otopine tekućina u tekućinama

Postoje tri slučaja:

- (1) tekućina se potpuno miješa s drugom tekućinom, kao npr. alkohol i voda;
- (2) tekućina se ne miješa s drugom tekućinom, npr. nitrobenzen i voda;
- (3) tekućina se djelomično miješa s drugom tekućinom, npr. eter i voda.

28

(1) tekućine se potpuno miješaju

U tom slučaju postoji samo tekuća faza s dvije ili više komponenti.

Ako ohladimo takvu otopinu toliko da očvrsti, čvrsti produkt može biti:

- jedinstvena čvrsta otopina,
- ili smjesa čistih čvrstih komponenata,
- ili smjesa od dviju ili više zasičenih čvrstih otopina.

29

Para koja je u ravnoteži s otopinom dviju tekućina sadrži obje komponente, ali je sastav para 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.

Vrelište otopina dviju tekućina ovise o sastavu otopine.
Postoje tri slučaja:

30

1. vrelište otopine leži između vrelišta čistih tekućina

2. vrelište otopine nekog sastava leži iznad vrelišta čistih tekućina

Vrelište otopine pri određenom sastavu komponenti je konstantno i maksimalno. Takve smjese nazivamo **azeotropskim smjesama** ili **azeotropima**.

To je np. smjesa 68% tne nitratne kiseline i vode. Ako zagrijavamo neku otopinu HNO_3 masenog udjela manjeg od 68% isparavat će uglavnom voda, a vrelište otopine kao i maseni udio HNO_3 rast će sve do $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 68,2%. Vrelište otopine je konstantno i maksimalno. Zato je nemoguće dalje koncentrirati kiselinu zagrijavanjem.

3. vrelište otopine nekog sastava leži ispod vrelišta čistih tekućina

31

(2) tekućine se ne miješaju

U tom slučaju tekućine čine dva sloja: gornji manje gustoće i donji veće gustoće. Vrelište sistema je niže od vrelišta najhlapljivije komponente. Na taj način je moguće i tekućine visokog vrelišta predestilirati pomoću para tekućine nižeg vrelišta. Na tom principu osniva se *destilacija s vodenom parom* koja služi za čišćenje slabo hlapljivih tekućina.

32

(3) tekućine se djelomično miješaju

U ovom slučaju tekućine daju u određenom koncentracijskom 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.

OTOPINE PLINOVA U TEKUĆINAMA

Količina plina koja se otapa u određenoj količini tekućine ovisi o

- ✓ prirodi plina
- ✓ temperaturi
- ✓ tlaku plina koji je u dodiru s tekućinom

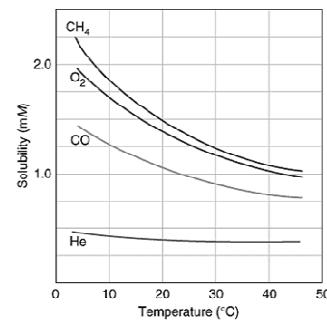
1

Utjecaj prirode plina

Plinovi koji kemijski ne reagiraju s tekućinom slabo su u njoj topljivi. Vodik, kisik, dušik, ugljik-monksid slabo se otapaju u vodi. Amonijak, klorovodik, sumporovodik, ugljik-dioksid jako se otapaju u vodi jer s njom kemijski reagiraju.

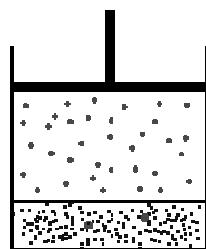
Utjecaj temperature

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



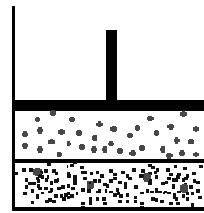
2

Utjecaj tlaka plina



Niski tlak

Niska koncentracija plina



Dvostruki tlak

Dvostruka koncentracija plina

3

Odnos između količine otopljenog plina i njegova tlaka iznad tekućine dat je **Henryjevim zakonom**



Sadržaj plina otopljenog u tekućini pri određenoj temperaturi je proporcionalan parcijalnom tlaku tog plina iznad tekućine.

4

Ili, molni udio (x) plina u otopini proporcionalan je parcijalnom tlaku (p) tog plina nad otopinom:

$$x = K_x \cdot p$$

$$\text{molni udio} = x = \frac{n(\text{plina})}{n(\text{svih plinskih komponenti})}$$

Povisi li se tlak plina nad otopinom na dvostruko, porast će i njegov molni udio u otopini na dvostruko.

Iz Henryjeva zakona izlazi da kod definiranja *topljivosti plina* u nekoj tekućini moramo uzeti u obzir ne samo temperaturu, već i tlak.

5

oHenryjev zakon vrijedi samo za slabo topljive plinove pri niskim parcijalnim tlakovima.

oZa slabo topljive plinove pri visokim tlakovima, kao i za jako topljive plinove pri bilo kakvima tlakovima taj zakon ne vrijedi.

Topljivost plina možemo izraziti udjelima, omjerima, koncentracijom ili molalitetom.

Topljivost plina izražava se i ***apsorpcijskim koeficijentom*** koji je predložio Bunsen.

6

Izrazimo li topljivost plina volumnim omjerom otopljenog plina prema otapalu:

$$\Psi = \frac{V_{plina}}{V_{otapalo}}$$

Iz Henryjeva zakona slijedi

$$\Psi = K_\Psi \cdot p$$

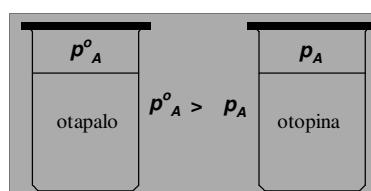
pa je **Bunsenov apsorpcijski koeficijent**

$$K_\Psi = \frac{\Psi}{p}$$

7

Tlak pare otapala nad otopinom

Raoultov zakon kaže da je parcijalni tlak pare otapala nad otopinama manji od parcijalnog tlaka pare čistog otapala.



parcijalni tlak pare otapala A
nad otopinom

$$p_A = p_A^o \cdot x_A$$

parcijalni tlak
pare čistog
otapala

molni udio otapala
u otopini

8

Molni je udio x_A otapala u otopini manji od 1 (jer je suma molnih udjela otopljenih tvari i otapala u otopini jednaka
1) pa je $p_A < p_A^0$

Zbog smanjenog parcijalnog tlaka pare otapala nad otopinom dolazi do **sniženja ledišta** i **povišenja vrelišta** otopine.

Iz Raoultova zakona proizlazi da je sniženje tlaka para otapala proporcionalno molnom udjelu otopljenih tvari (x_B):

$$p_A = p_A^0(1 - x_B) \quad \text{ili} \quad p_A^0 - p_A = p_A^0 x_B$$

9

Sniženje ledišta i povišenje vrelišta su razmerni sniženju tlaka pare otapala, pa su proporcionalni molnom udjelu otopljenih tvari. Označi li se sniženje ledišta ili povišenje vrelišta sa ΔT :

$$\Delta T = K_x \cdot x_B$$

Ako je množina otopljenih tvari vrlo malena u odnosu prema množini otapala (otopina vrlo razrjeđena), tada je:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A / M_A} = b_B M_A$$

$$\frac{n_B}{m_A} = b_B = \text{molalitet otopljenih tvari B}$$

10

$$\Delta T = K_x \cdot M_A \cdot b_B$$

Za određeno otapalo M_A je konstanta pa je:

$$\Delta T = K_b \cdot b_B$$

Ili molalna konstanta sniženja ledišta ili povišenja vrelišta je:

$$K_b = \frac{\Delta T}{b_B}$$

11

Molalne konstante povišenja vrelišta

otapalo	normalno vrelište, °C	$K_b, {}^\circ\text{C kg mol}^{-1}$
voda	100.0	0.512
octena kiselina	118.1	3.07
benzen	80.1	2.53
kloroform	61.3	3.63
nitrobenzen	210.9	5.24

12

Molalne konstante sniženja ledišta

otapalo	normalno ledište, °C	$K_b, {}^\circ\text{C kg mol}^{-1}$
voda	0.0	1.86
octena kiselina	16.6	3.9
benzen	5.5	5.12
kloroform	-63.5	4.68

13

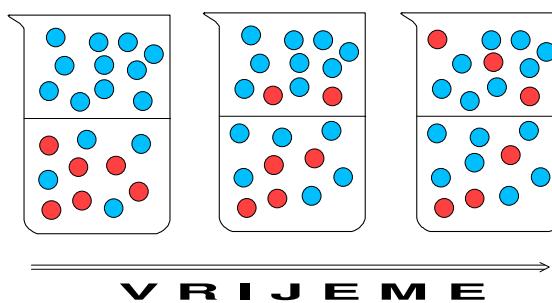
Kada se poznaje konstantu K_b za određeno otapalo možemo iz eksperimentalno dobivenog sniženja ledišta ili povišenja vrelišta odrediti molarnu masu otopljene tvari (M_B) ako znamo masu otopljene tvari (m_B) i masu otapala(m_A):

$$M_B = \frac{K_b \cdot m_b}{\Delta T \cdot m_A}$$

14

DIFUZIJA

Dvije otopine različitih koncentracija, kada su u neposrednom dodiru, nastoje izjednačiti koncentracije tako da otapalo difundira (rasprostire se) iz razrjeđenije otopine u koncentriraniju, a otopljena 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 u jedinici volumena otopine veći je u razrjeđenjoj otopini nego u koncentriranjoj, dok je, obratno, broj molekula otopljene tvari veći u koncentriranoj otopini nego u razrjeđenijoj.



15

Da se uspostavi ravnotežno stanje 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 o masi difundirajućih čestica. Što je molekulska masa manja, brzina difuzije je veća. Difuzija raste s temperaturom, a opada porastom viskoziteta (žitkosti).

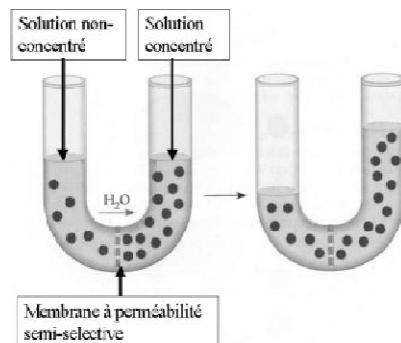
16

OSMOZA (Posebni slučaj difuzije)

Odijelimo li otopine različitih koncentracija membranom koja propušta samo otapalo, difundirat će otapalo iz razrijedenje u koncentriranju otopinu. Takva membrana naziva se **polupropusna (semipermeabilna) membrana**.

17

Proces difuzije otapala kroz polupropusnu opnu nazivamo **osmozom**. Osmoza je nastojanje da se izjednače koncentracije otopljenih tvari. Nalazi li se otopina veće koncentracije zatvorena u posudi nepromjenljivog volumena, otapalo će difundirati kroz polupropusnu opnu tako dugo dok difundiranim otapalom nastali hidrostatski tlak u posudi ne dostigne vrijednost da drži ravnotežu sili difuzije. Taj ravnotežni hidrostatski tlak naziva se **osmotskim tlakom otopine**.



18

Osmotski tlak otopine proporcionalan je množinskoj koncentraciji otopljenе tvari:

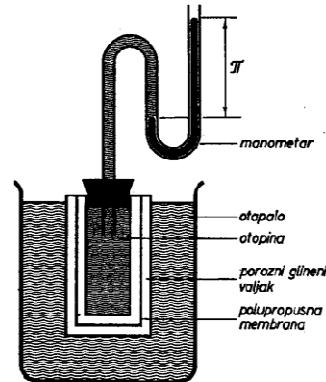
$$\Pi = K \cdot c$$

Osmotski tlak je proporcionalan apsolutnoj temperaturi otopine:

$$\Pi = K' \cdot T$$

Kako je $c=n/V$ to je

$$\Pi = \frac{Kn}{V} \quad \text{ili} \quad \Pi \cdot V = K \cdot n$$



19

Iz analogije s idealnim plinovima Van't Hoff je izveo jednadžbu za osmotski tlak

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

plinska konstanta

Iz eksperimentalno određenog osmotskog tlaka može se odrediti i molarna masa (M) otopljenе tvari, ako se uvrsti $n=m/M$:

$$\Pi V = \frac{m}{M} RT \longrightarrow M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{\Pi}$$

20

Pojava osmoze važna je za funkcioniranje životinjskih i biljnih stanica, jer je njihova stijenka polupropusna opna. Ako stanica dođe u sredinu u kojoj je koncentracija veća od one u stanici (hipertonična otopina), izlazi iz stanice voda i ona se skvrči (*plazmoliza*). Ako se stanica stavi u vodu (hipotonična otopina), ona ulazi u nju i stanica prsne. Otopine koje imaju isti osmotski tlak s otopinom stanice nazivaju se *izotoničkim otopinama*. Otopine istog osmotskog tlaka nazivaju se *izoosmotske otopine*.

Otopina natrij-klorida masenog udjela 0,95% izotonička je s otopinom krvnih tjelešaca. Takva otopina NaCl naziva se **fiziološka otopina**

KEMIJSKE REAKCIJE

Kemijska reakcija je obično **ukupna reakcija** cijelog niza **pojedinačnih reakcija**.

Do kemijske reakcije dolazi kada se sudare čestice reaktanta.

Vjerovatnost istodobnog zajedničkog sudara sve većeg broja čestica sve je manja. Najprije nastaju jednostavniji **međuproducti** koji zatim dalnjim reagiranjem daju sve složenije **konačne produkte**.

1

Kemijske reakcije se prikazuju kemijskim jednadžbama.

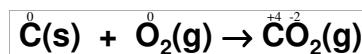
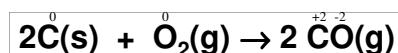
Kemijska jednadžba mora prikazivati samo one molekulske vrste (molekule i ione) koje stvarno kemijski reagiraju i reakcijom nastaju. Pri tome se može zanemariti hidratacija iona u vodenim otopinama.

2

Redoks reakcije

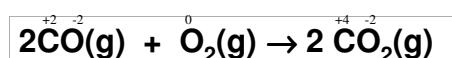
Kemijske spojeve elemenata s kisikom nazivamo oksidima, a samu kemijsku reakciju spajanja s kisikom **oksidacijom**.

Tako oksidacijom ugljika nastaju ugljik(II)-oksid i ugljik(IV)-oksid:



3

Dalnjom oksidacijom ugljik(II)-oksida također nastaje ugljik(IV)-oksid:



Oduzmemli dio kisika ugljik(IV)-oksidu kemijskom reakcijom s ugljikom nastaje opet natrag ugljik(II)-oksid:



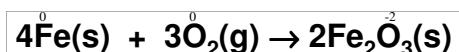
Kako se tom reakcijom prevodi natrag ugljik(IV)-oksid u ugljik(II)-oksid, ta reakcija se naziva redukcija (lat. redúcere = dovesti natrag).

4

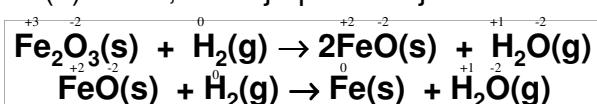
Redukcija je obrnuti proces od oksidacije.

Tvar koja **veže** kisik **oksidira** se,
a tvar koja **otpušta** kisik **reducira** se.

Jednako se tako može željezo oksidirati u željezo(III)-oksid:



a željezo(III)-oksid može se reducirati, npr. vodikom u željezo(II)-oksid, a ovaj opet u željezo:



5

U svim navedenim primjerima oksidacijski broj ugljika i željeza je pri **oksidaciji porastao**, a prilikom **redukcije opao**.

Općenito vrijedi za svaku oksidaciju i redukciju:
prilikom oksidacije oksidacijski se broj atoma povisuje, a kod redukcije snizuje.

Ako se ta definicija primjeni na sve ostale reakcije, kod kojih se mijenja oksidacijski broj atoma, oksidacija i redukcija uopće nisu vezane za reakcije spajanja s kisikom, odnosno oduzimanja kisika.

6

Svaki proces oksidacije prati proces redukcije, tj. nema oksidacije bez redukcije i obratno. Zato takve reakcije skraćeno nazivamo ***redoks-reakcijama***. U svakoj redoks-reakciji jedan od reaktanata povisuje, a drugi istodobno snizuje oksidacijski broj.

Prilikom redoks-reakcije dolazi do prividnog "prijenosa" elektrona.

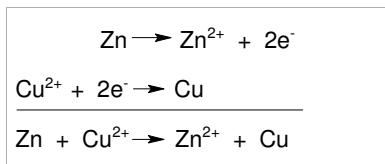
Općenito se može kazati: **oksidacija je uklanjanje elektrona s nekog atoma (ili molekule ili iona), a redukcija je dodavanje elektrona nekom atomu (ili molekuli ili ionu).**

7

Tvar koja prima elektrone i time se reducira nazivamo ***oksidacijskim sredstvom***.

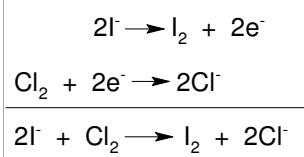
Tvar koja daje elektrone i time se oksidira nazivamo ***reduksijskim sredstvom***.

Npr.

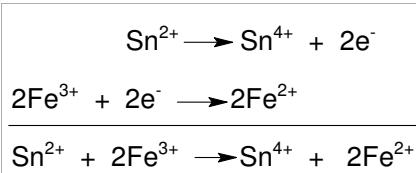


Cink je reduksijsko sredstvo, a bakreni(II) ion oksidacijsko sredstvo.

8



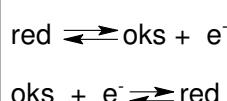
Jodid-ion reducira klor u klorid ion, a klor oksidira jodid-ion u elementarni jod.



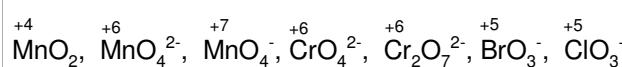
Kositreni(II) ion reducira željezni(III) ion u željezo (II) ion, a sam se pri tom oksidira u kositreni(IV) ion.

9

Niži stupanj oksidacije je reducirani oblik, a viši stupanj oksidacije je oksidirani oblik sudionika u redoks-reakciji. Takav niži i viši stupanj oksidacije nekog sudionika nazivamo redoks-parom ili redoks-sistemom:



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. Poznata oksidacijska sredstva su:



10

Osnovna pravila za sastavljanje jednadžbi kemijske reakcije su:

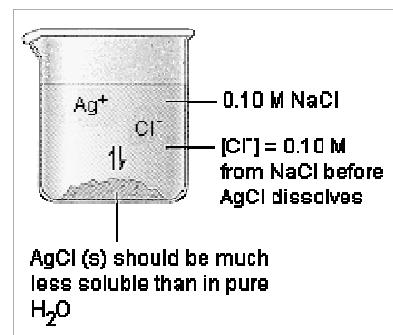
- ✓ moraju biti poznati reaktanti i produkti kemijske reakcije;
- ✓ broj atoma na lijevoj strani mora biti jednak broju atoma na desnoj strani jednadžbe;
- ✓ zbroj električnih naboja na lijevoj strani mora biti jednak zbroju električnih naboja na desnoj strani jednadžbe;
- ✓ ukupna promjena oksidacijskog broja atoma koji se oksidira mora biti jednaka ukupnoj promjeni oksidacijskog broja atoma koji se reducira.

11

Reakcije taloženja i otapanja

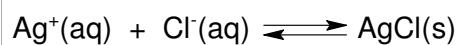
Topljivost srebro-klorida AgCl pri sobnoj temperaturi je oko 10^{-5} mol dm^{-3} tj. koncentracija otopine je oko 10^{-5} mol dm^{-3} .

Ako se u otopini nalaze ioni Ag^+ i Cl^- u većoj koncentraciji, npr. kada se pomiješaju otopine 0,1 mol dm^{-3} AgNO_3 i 0,1 mol dm^{-3} NaCl , tada se iz otopine iskristalizira toliko AgCl tako da u otopini ostane koncentracija od 10^{-5} mol dm^{-3} AgCl .



12

Reakciju taloženja AgCl može se napisati jednadžbom:



Taložna reakcija zbiva se onda kada su u otopini ioni teško topljive tvari u većoj koncentraciji nego što odgovara topljivosti tvari (uz date uvjete).

13

KISELINE I BAZE

Kiseline i baze definiramo ovisno o svojstvima sredine.
Postoje tri definicije kiselina i baza.

- ✓ **Arrhenius** [Arenius] (1859-1927)



14

- ✓ **Brønsted** [Brensted] (1879-1947) i **Lowry** [Louri] (1874-1936)

Brønsted-Lowry



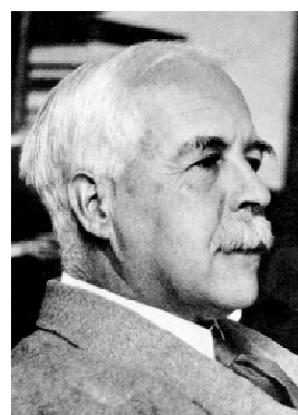
J.N. Brønsted



T.M. Lowry

15

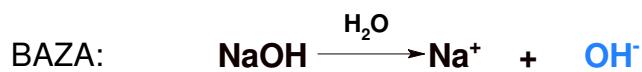
- ✓ **Lewis** [Luis] (1875-1946)



G. N. Lewis
1875-1946

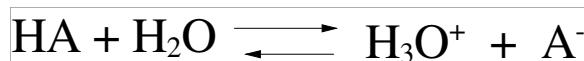
16

Arrhenius je definirao kiselinu kao tvar koja u **vodenoj** otopini disocijacijom daje H^+ ion, a kao bazu tvar koja u vodenoj otopini disocijacijom daje OH^- ion.



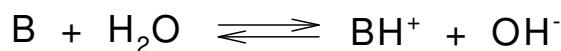
17

Kiseline su tvari koje u vodenoj otopini otcjepljuju proton, a on prelazi na molekulu vode i tako nastaje nosilac kiselog svojstva oksonijev ion ili vodikov ion H_3O^+ .



Otapanjem baze u vodi nastaje obratan proces tj. baza prima proton.

Baze su tvari koje vežu proton:



Ova definicija kiselina i baza vrijedi isključivo za **vodene otopine**.

18

Kada kiseline i baze reagiraju, prema ovoj teoriji, one neutraliziraju jedna drugu formirajući molekulu vode:



Odnosno nastaje molekula vode i odgovarajuća sol. Npr.:



19

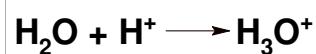
Arrheniusova teorija ima neke poteškoće u općem definiranju što je i kada je nešto kiselina i baza.

- 1) Teorija vrijedi samo za vodene otopine. Npr. HCl je kiselina u vodi. Ako se otopi u benzenu tada nema disocijacije i HCl ostaje nedisocirana molekula. Iz toga slijedi da priroda otapala igra ključnu ulogu u kiselobaznim svojstvima neke supstance.
- 2) Prema Arrheniusovoj teoriji sve soli stvaraju otopine koje nisu kiseline niti baze. Međutim to nije u potpunosti tako.

Jednake količine HCl i amonijaka reagiraju tako da daju slabo kiselu otopinu. Ili jednake količine octene kiseline i natrijevog hidroksida daju otopinu koja je bazična (lužnata). Arrheniusova teorija nema objašnjenja za ovo.

20

3) H^+ , goli proton, ne može dugo postojati slobodan u vodenoj otopini. Afinitet protona prema vodi je oko 799 kJ/mol, pa se prema tome događa reakcija:



21

Brønsted i Lowry smatraju da je:

- kiselina svaka molekulska ili ionska vrsta koja može davati proton
- baza svaka ionska ili molekulska vrsta koja može primati proton.

Tako je npr. NH_4^+ ion kiselina, jer može davati proton:



NH_3 je baza jer reakcija može teći u oba smjera. Iz toga slijedi da je **svaki anion kiseline baza**, jer može primati proton.

22

Prema tome iz Brønsted-Lowry teorije slijedi:

- o **Kiselina je proton donor**
- o **Baza je proton akceptor**

23

Lewis je definirao kiselinu kao tvar koja može **primiti par elektrona** od **donorske tvari tj. baze**. Na osnovu te teorije **neutralizacija** je proces **stvaranja kovalentne veze za koju zajednički elektronski par daje baza**.

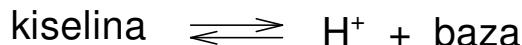
Ovom teorijom se kao kiseline i baze mogu definirati i organski spojevi.

24

Općenita definicija kiseline i baze jeste: **kiselina je tvar koja daje proton (protondonor), a baza je tvar koja prima proton (protonakceptor).**

Odatle slijedi, da su kiseline sve molekulske vrste koje mogu odcijepiti proton.

Jednostavan je odnos između kiseline i baze:



Svaka kiselina ima svoju odgovarajuću, odnosno konjugiranu bazu i obrnuto. Što je kiselina jača tj. što lakše otcjepljuje proton to je slabija njezina konjugirana baza i obratno.

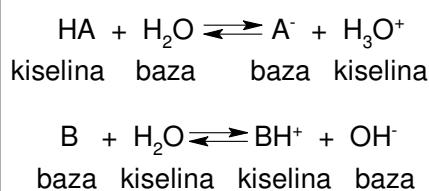
25

Npr.

HCl je jaka kiselina pa je Cl⁻ slaba baza.

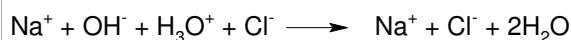
HCN je slaba kiselina pa je CN⁻ jaka baza.

Ionizacija kiseline i baze u vodenoj otopini istovrsna je reakcija, tj. prijelaz protona s kiseline na bazu:



26

Otopimo li u vodi sol neke jake kiseline i jake baze, njezina otopina je neutralna. Na primjer, neutralizacijom otopine kloridne kiseline ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) s otopinom natrijeve lužine ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) nastaje otopina natrij-klorid ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$):



Otopina Na^+Cl^- kao i otopina svake soli jake kiseline i jake baze je neutralna.

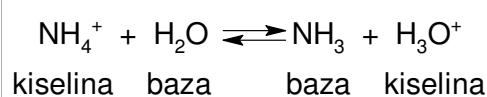
Međutim:

- ❖ Sol slabe baze u otopini reagira kiselo.
- ❖ Sol slabe kiseline u otopini reagira lužnato.

27



Ion NH_4^+ je konjugirana kiselina slabe baze NH_3 i jača je kiselina od molekule H_2O pa molekula H_2O fingira kao baza primajući proton iona NH_4^+



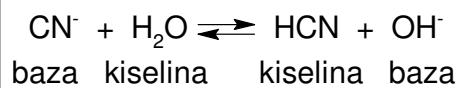
Kako je ion Cl^- vrlo slaba baza (jer je konjugirana baza jake kiseline HCl), to ne dolazi do izmjene protona s vrlo slabom kiselinom H_2O . Otopina NH_4Cl reagira kiselo jer je koncentracija iona H_3O^+ veća od $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

28

Isti je proces i pri otapanju soli slabe kiseline i jake baze npr. KCN:



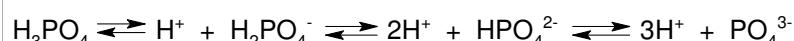
Ion CN^- je jaka baza (konjugirana baza slabe kiseline HCN) te od molekule H_2O prima proton, pri čemu se oslobađa ion OH^- :



Reakciju između soli slabih baza, odnosno soli slabih kiselina i vode, pri čemu ponovno djelomično (ravnoteža) nastaju kiseline i baze, nazivamo hidrolizom.

29

Neke kiseline imaju više vodikovih atoma i to su *poliprotonske kiseline* i u otopinama postoji ravnoteža ovog tipa (np. za H_3PO_4):



Jakost tih kiselina je sve manja, jer se proton sve teže otcjepljuje od sve više negativno nabijene čestice.

30

Koncentracija vodikovih iona istodobno služi kao mjera za kiselost i lužnatost otopina.

U praktičnom kemijskom radu koncentracija vodikovih iona kreće se od oko 10^{-14} do 1 mol dm^{-3} .

Da se ne mora vrijednost koncentracije vodikovih iona izražavati s visokom negativnom potencijom danski kemičar SØRENSEN je predložio da se izražava samo negativnim eksponentom potencije, što se označava sa **pH**.

31

$$[\text{H}^+] \text{ mol dm}^{-3} = 10^{-pH}$$

odnosno

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

pH je negativni logaritam vrijednosti koncentracije vodikovih iona.

32

pH vodenih otopina obično ima vrijednosti između 0 i 14.

neutralna otopina: pH = 7

kisela otopina: pH < 7

lužnata otopina: pH > 7

Prema tome jesu li kiseline u vodenim otopinama jako ili slabo disocirane razlikuju se jake i slabe kiseline.

33

Jake kiseline su:

perkloratna kiselina	HClO ₄
nitratna kiselina	HNO ₃
klorovodična kiselina	HCl
sulfatna kiselina	H ₂ SO ₄

Slabe kiseline su:

fosfatna kiselina	H ₃ PO ₄
sulfitna kiselina	H ₂ SO ₃
fluorovodična kiselina	HF

34

Vrlo slabe kiseline su:

sumporovodična kiselina	H_2S
cijanovodična kiselina	HCN
boratna kiselina	H_3BO_3

KEMIJSKA KINETIKA

Kemijska kinetika proučava brzinu kemijskih reakcija i mehanizme s kojima se te reakcije događaju.

Brzina je promjena nekog svojstva u jedinici vremena pa je brzina kemijske reakcije brzina nestajanja jednog od reaktanata ili brzina stvaranja jednog od produkata.

Molekule, atomi ili ioni međusobno reagiraju samo ako dođu u dodir tj. ako se sudare.

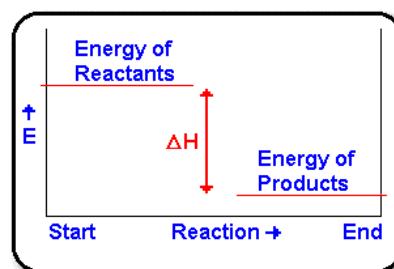
Brzina kemijske reakcije ovisi o **broju sudara reagirajućih čestica u jedinici vremena**.

1

Endotermne i egzotermne reakcije

Do kemijske reakcije dolazi uslijed promjene energije. Promjena energije kemijske reakcije se označava s ΔH , a manifestira se kao toplina i naziva se toplina reakcije ili **entalpija**.

ΔH je razlika između energije produkata i energije reaktanata.



2

U slučaju kada reaktanti imaju veću energiju od produkata ΔH će biti **negativna** vrijednost ($\Delta H < 0$). Ove reakcije se nazivaju **EGZOTERMNE**.

Kod egzoternih reakcija energija se za vrijeme pretvorbe reaktanata u proekte **OSLOBAĐA** uglavnom kao toplina.

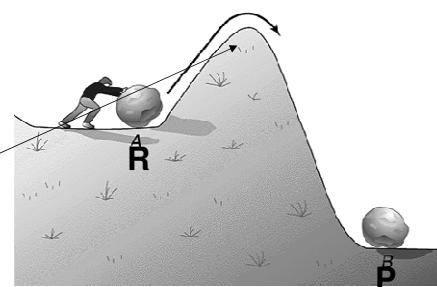
Reakcije u kojima je vrijednost **ΔH pozitivna** tj. $\Delta H > 0$, su **ENDOTERMNE** i pri pretvorbi reaktanata u proekte koristi se energija (obično kao toplina).

3

Energija aktivacije

Kada reakcija napreduje od reaktanata prema produktima, promjene se događaju pomoću nestabilnih međuprodukata.

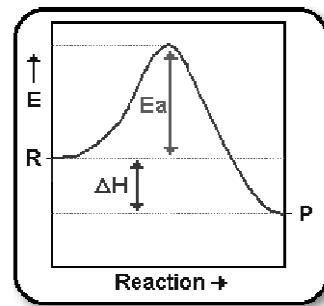
Promjena energije reakcije je $\Delta H = P - R$, ali kako reakcija napreduje energija međuprodukata raste.



Izbočina na krivulji predstavlja "energijsku barijeru"

4

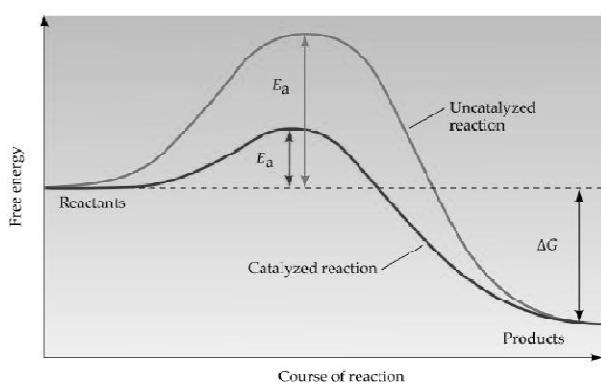
Vrijednost energijske barijere **E_a** se naziva **ENERGIJA AKTIVACIJE** dotične reakcije. Reakcije koje imaju visoke vrijednosti **E_a** teku sporije nego one s niskim vrijednostima **E_a**.



Pri vrhu krivulje, molekule koje dobivaju energiju aktivacije pretvorene su u aktivni kompleks. One nisu niti reaktanti niti produkti. **Zbog toga se energija aktivacije definira kao energija koja treba da pretvori molekule reaktanata u aktivirani kompleks.**

5

KATALIZATORI ubrzavaju reakcije smanjujući energiju aktivacije.


© 1998 Sinauer Associates, Inc.

6

BZINA KEMIJSKE REAKCIJE

Kemijske reakcije zbivaju se različitom brzinom. Imamo reakcije koje se završe u tisućinki ili milijuntinki sekunde i reakcije koje se zbivaju u duljim vremenskim intervalima.

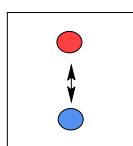
Brzina je kemijske reakcije pod utjecajem:

- ✓ **konzentracije**
- ✓ **temperature**
- ✓ **površine reaktanata**
- ✓ **katalizatora**

7

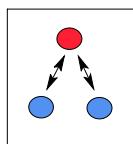
Utjecaj koncentracije reaktanata

Brzina kemijske reakcije ovisi o broju sudara molekula (atoma ili iona) i to o broju uspješnih sudara. Brzina reakcije ovisi o **broju molekula u jedinici volumena**, tj. **brzina reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata**.

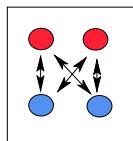


Imamo li u nekom volumenu jednak broj molekula jednog i drugog reaktanta, npr. po jednu molekulu, sudare tih molekula možemo prikazati kao na slici.

8



Poveća li se broj molekula jednog reaktanta na dvostruko, tada će broj sudara također porasti dvostruko tj. brzina reakcije će porasti dvostruko.



Poveća li se i broj drugog reaktanta na dvostruko tako da reagiraju 4 molekule tada će se broj sudara učetverostručiti, tj. brzina reakcije će se učetverostručiti.

Iz svega je razvidno da je **brzina reakcije proporcionalna koncentraciji reaktanata.**

9

Zbog toga je brzina reakcije svojstvo koje definira kako se koncentracije reaktanata ili produkata mijenjaju s vremenom.

$$\text{Brzina reakcije} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Razmotrimo reakciju oblika $A + 2B \longrightarrow 3C + D$

B se troši dva puta brže od A, dok C nastaje tri puta brže od D

Brzina reakcije (v) je jedinstvena vrijednost koja je jednaka

$$v = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[B]}{dt}$$

10

Brzina reakcije (temeljena na koncentraciji) definirana je jednadžbom:

$$v = \frac{1}{p} \cdot \frac{dc(P)}{dt}$$

gdje je **p** stehiometrijski koeficijent tvari P.

Jednadžba dana u obliku:

$$v = \frac{dc(P)}{dt}$$

definira **brzinu prirasta koncentracije tvari P** (tj. produkata), **a ne brzinu reakcije**.

11

Međunarodna unija za čistu i primjenjenu kemiju (IUPAC) preporučila je prvu jednadžbu kao novu definiciju veličine **kemijske kinetike**.

Stehiometrijski koeficijent tvari P (p) jest koeficijent tvari P u reakcijskoj jednadžbi s tim da je

- **p<0** za reaktante
- **p>0** za proekte

pa je brzina reakcije neovisna (za razliku brzine promjene koncentracije) o tome koja se vrsta P odabere.

Iz jednadžbe dalje slijedi da je **jedinica brzine reakcije mol dm⁻³ s⁻¹**.

12

U jednostavnoj reakciji u kojoj molekule A reagiraju s molekulama B dajući produkte



brzina ove reakcije u bilo kojem vremenu njezina napredovanja proporcionalna je koncentraciji A i koncentraciji B prisutnih u određenom vremenu

$$\boxed{\text{Brzina} = v = -\frac{1}{n} \cdot \frac{dc(A)}{dt} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(A)^n \cdot c(B)^m}$$

Konstanta **k** je **konstanta brzine reakcije** ili **koeficijent brzine reakcije** i ima vrijednost koja je karakteristična za dotičnu reakciju **pri određenoj temperaturi**.

13

Suma eksponenata **n+m** naziva se **redom ukupne reakcije**, **n** je red reakcije s obzirom na A, **m** je red reakcije s obzirom na B. Red elementarne (osnovne) reakcije jest **molekularnost reakcije**.

Kemijske reakcije u kojima sudjeluje samo jedan reaktant, tj. samo jedna molekula nazivamo **unimolekulskim reakcijama** npr.



i najčešće su **reakcije prvog reda**.

Brzina promjene koncentracije tvar A jednaka je:

$$\boxed{v_{\rightarrow} = k \cdot c(A)}$$

tj. broj molekula koje se raspadaju u unimolekulskoj reakciji u jedinici vremena razmjeran je samom broju prisutnih molekula.

14

Integrirani (analitički) oblik brzine reakcije

Veoma je korisno imati odnos kojim se dovodi u vezu koncentracija vrsta koje su u reakciji i vremena. To se dobije integracijom izraza za brzinu reakcije. Za jednostavne reakcije integracijom se dobivaju analitičke jednadžbe u kojima je koncentracija zavisna varijabla, a vrijeme nezavisna varijabla. Složenost ovih matematičkih jednadžbi ovisi o redu reakcije i vrsti reakcije.

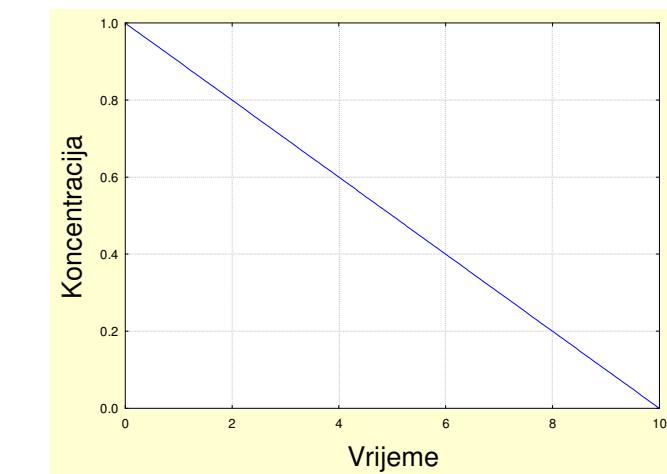
15

Reakcija: A → Produkti

Red reakcije	Brzina	Ovisnost koncentracije o vremenu
0	$-\frac{dc(A)}{dt} = k$	$c(A) = c(A)_o - k \cdot t$
1	$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$	$c(A) = c(A)_o e^{-kt}$
2	$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)^2$	$c(A) = \frac{c(A)_o}{k \cdot t \cdot c(A)_o + 1}$

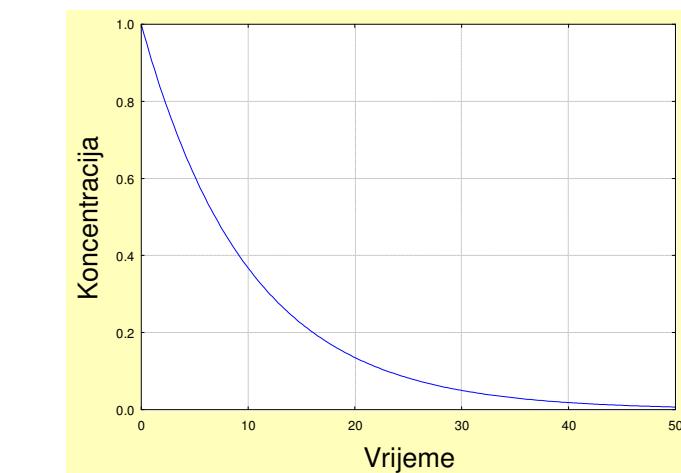
16

$$c(A) = c(A)_o - k \cdot t$$



17

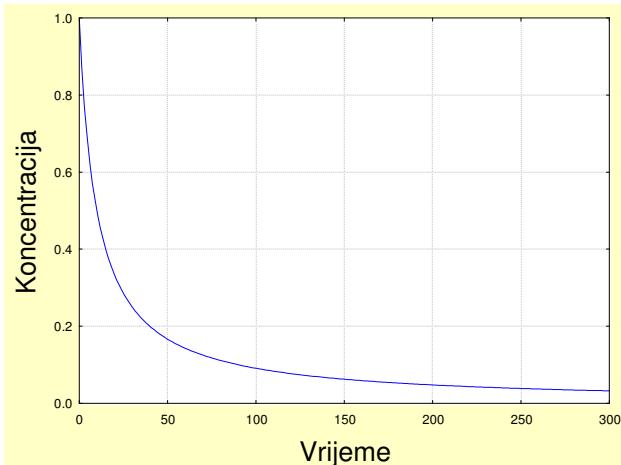
$$c(A) = c(A)_o e^{-kt}$$



18

$$c(A) = \frac{c(A)_o}{k \cdot t \cdot c(A)_o + 1}$$

$$c(A) = \frac{1}{0,1 \cdot t + 1}$$



19

Utjecaj temperature na brzinu reakcije

Temperatura je mjera srednje kinetičke energije molekula odnosno njihove srednje brzine. S porastom temperature raste brzina molekula, pa raste i broj sudara između molekula.

Porastom temperature raste brzina reakcije.

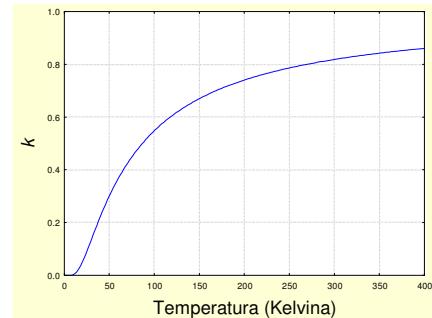
ARRHENIUS je 1889. prvi eksperimentalno utvrdio da konstanta brzine reakcije eksponencijalno raste s porastom temperature. On je našao linearni odnos između $\ln k$ i $1/T$:

$$\ln k = A - \frac{B}{T}$$

20

Kasnije se iz kinetičke teorije plinova zaključilo kako brzina reakcije ovisi o sudarima molekula koje posjeduju energiju jednaku E_a , odnosno da konstanta brzine ovisi i o energiji aktivacije

$$k = k_m \cdot e^{-E_a / RT}$$



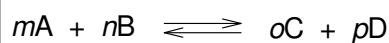
21

KEMIJSKA RAVNOTEŽA

Brzina promjene koncentracije reaktanata s vremenom se smanjuje jer se smanjuje koncentracija reaktanata. Međutim, ne teku sve kemijske reakcije samo nepovratno (**ireverzibilno**), tj. s ljeve na desnu stranu reakcijske jednadžbe. U načelu su kemijske reakcije povratne (**reverzibilne**), tj. reakcijom nastali produkti također reagiraju dajući ponovno reaktante.

22

Za kemijsku reakciju



reakciju u smjeru → nazivamo **naprednom reakcijom**,
a reakciju u smjeru ← **povratnom reakcijom**.

Brzina neke reverzibilne reakcije zapravo je **brzina ukupne reakcije**, tj. razlika između brzina elementarne polazne i povratne reakcije:

$$v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow}$$

23

Brzina napredne reakcije (v_{\rightarrow}) s vremenom se smanjuje jer opada koncentracija reaktanata.

Brzina povratne reakcije (v_{\leftarrow}) s vremenom raste jer raste koncentracija produkata reakcije.

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**.

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$$

24

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} c(A)^m c(B)^n$$

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} c(C)^o c(D)^p$$

u ravnotežnom stanju:

$$k_{\rightarrow} c(A)^m c(B)^n = k_{\leftarrow} c(C)^o c(D)^p$$

25

$$\frac{c(C)^o c(D)^p}{c(A)^m c(B)^n} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K$$

Ovaj izraz je poznat pod imenom **zakon kemijske ravnoteže**. Konstanta **K** naziva se **konstanta kemijske ravnoteže**. Njezina brojčana vrijednost određuje položaj ravnoteže.

Što je veća konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije, to je ravnoteža više pomaknuta na stranu stvaranja produkata reakcije.

26

Utjecaj temperature na ravnotežu

Reakcije kod kojih se oslobađa toplina, tzv. **toplina reakcije (entalpija)**, nazivamo **egzoternim reakcijama**, a one reakcije kod kojih se toplina apsorbira, nazivamo **endoternim reakcijama**.

Kod egzoternih reakcija opada entalpija (sadržaj topline) reakcijskog sistema, tj. promjena entalpije je negativna, $\Delta_rH<0$. Obratno, kod endoternih reakcija raste entalpija sistema i promjena entalpije je pozitivna $\Delta_rH>0$. Ako je reakcija u jednom smjeru egzoterna, u suprotnom je smjeru endoterna:

27



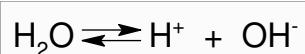
Povisimo li temperaturu reakcijskog sistema u ravnoteži (dovođenje topline) pomiče se kemijska ravnoteža prema Le Chatelierovu principu u onom smjeru u kojem se apsorbira toplina, tj. u smjeru enotermne reakcije. Kod endoternih reakcija pomiče se ravnoteža s površnjem temperature s lijeve prema desnoj strani kemijske jednadžbe. **Povišenje temperature pogoduje endoternmim reakcijama.**

Kod egzoternih reakcija pomiče se ravnoteža sniženjem temperature s lijeve prema desnoj strani kemijske jednadžbe. **Sniženje temperature pogoduje egzoternmim reakcijama.**

28

Ravnoteže u otopinama kiselina i baza

Voda je vrlo slabo ionizirana na vodikove ione (H_3O^+) i hidroksid ione (OH^-), te u čistoj vodi postoji ravnoteža:



Konstanta ravnoteže uz koncentraciju $[\text{H}_2\text{O}]$ kao konstantu jeste:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

i naziva se ***ionski produkt vode***. Vrijednost K_w ovisi o temperaturi i za 25°C je $1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.

29

Koncentracija vodikovih iona bilo koje vodene otopine (pri 25°C) određena je sa:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^{-6}}{[\text{OH}^-]}$$

Analogno je koncentracija hidroksid-iona bilo koje vodene otopine dana odnosom:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^{-6}}{[\text{H}^+]}$$

Prema ovome ako je određena koncentracija vodikovih iona neke vodene otopine, time je točno određena i koncentracija hidroksid-iona te otopine.

30

U čistoj vodi koncentracija vodikovih iona jednaka je koncentraciji hidroksid-iona:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Zbog jednakе koncentracije vodikovih iona i hidroksid-iona čista voda je neutralna. Isto tako je neutralna svaka vodena otopina koja ima jednakе koncentracije vodikovih i hidroksid iona.

Ako je koncentracija vodikovih iona veća od $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, tada koncentracija hidroksid-iona mora biti manja od $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ i **otopina je kisela**.

KEMIJSKI ELEMENTI I NJIHOVI SPOJEVI

1

VODIK

Vodik je prvi u nizu elemenata periodnog sustava.
Vodik se spaja s gotovo svim ostalim elementima, a jedan je od bitnih sastojaka cijelokupne žive materije.

Na osnovu elektronske konfiguracije (**1s¹**) može se očekivati da će vodik praviti spojeve s pozitivnim (**+1**) i negativnim (**-1**) stupnjem oksidacije.

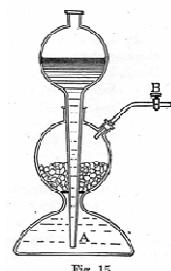
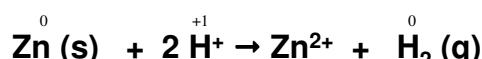
Pozitivni stupanj oksidacije je u spojevima s elementima veće **elektronegativnosti** (**kisik, dušik, fosfor, halogeni**).

U spojevima s elementima kojih atomi imaju koeficijent **elektronegativnosti manji od 2 (a to su metali)** vodiku se pripisuje negativan stupanj oksidacije (**-1**).

2

Uzimajući u obzir cijeli svemir, vodik je najrasprostranjeniji element.

U laboratoriju se vodik najčešće dobiva u Kippovu aparatu reakcijom cinka i razrijeđene kloridne ili sulfatne kiseline



Reakcija se zasniva na oksidacijskom djelovanju vodika koji se od stupnja okisdacije +1 reducirao na elementarno stanje. Pri tome je došlo do oksidacije cinka.

3

Za laboratorijsko dobivanje vodika može se upotrijebiti i elektroliza vode. Elektrokemijske reakcije na elektrodama su:



Za industrijsko dobivanje vodika postoji više metoda od kojih je najvažnija krekiranje (piroliza) ugljikovodika.

4

Spojevi vodika

Spojevi s kojima vodik ima stupanj oksidacije -1 nazivaju se **hidridi**.

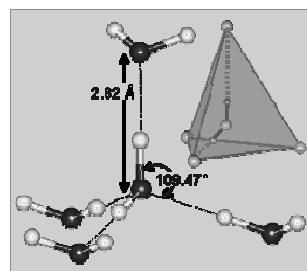
To su spojevi vodika s **metalima** (npr. LiH, NaH, BaH₂ itd.)

Vodik s s kisikom spaja u vodu uz oslobađanje velike količine energije



5

Vodik u molekuli vode je vodikovom vezom povezan s kisikom iz druge molekulom vode, a molekula vode ima tetraedarsku strukturu:



6

Izotopi vodika

Prirodni vodik se sastoji od tri izotopa:

✓ običnog vodika - procij, ${}^1_1 H$

✓ deuterij ${}^2_1 H, D$

✓ tricij ${}^3_1 H, T$

Razlikuju se u sastavu jezgre odnosno po broju neutrona.

Deuterij se dobiva elektrolizom vode. Prilikom elektrolize vode na katodi se lakše izdvaja obični vodik, a deuterij se gomila u zaostaloj vodi.

Tricij nastaje prilikom nuklearnih reakcija bombardiranjem deuterija s deuteijem.

7

ELEMENTI 18. SKUPINE

PLEMENITI PLINOVII

Element	Simbol	Volumni udio u zraku
helij	He	$5,0 \cdot 10^{-4}$
neon	Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$
argon	Ar	0,98
kripton	Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$
ksenon	Xe	$8,0 \cdot 10^{-6}$
radon	Rn	0

8

Radon je produkt radioaktivnog raspada s vremenom poluraspada od 3,8 dana.

Osim radona svi ostali plemeniti plinovi mogu se dobiti ukapljivanjem i frakcionom destilacijom tekućeg zraka.

Helij se u industrijske svrhe isključivo dobiva od prirodnih plinova koji izlaze iz izvora nafte u texasu (Amarillo). Ti plinovi sadrže 2% helija.

Plemeniti plinovi se zbog svoje elektronske konfiguracije od osam elektrona u posljednoj elektronskoj ljesci, uglavnom ne spajaju s atomima drugih elemenata kao ni među sobom.

9

ELEMENTI 17. SKUPINE

HALOGENI ELEMENTI

Zajedničkim imenom halogeni ovo elementi se nazivaju zbog toga što s metalima izravno daju soli.

Element	Simbol
fluor	F
klor	Cl
brom	Br
jod	I
astat	At

Cl

10

Halogeni elementi imaju naglašenu sličnost u kemijskom ponašanju.

Na osnovi elektronske konfiguracije, odnosno položaja u periodnom sistemu, halogeni elementi prave spojeve

- od minimalnog stupnja oksidacije -1
- do maksimalnog stupnja oksidacije +7.

Zbog elektronske konfiguracije sa sedam elektrona u zadnjem energetskom nivou, halogeni elementi lako primaju jedan elektron i postaju negativno nabijeni ioni:



11

FLUOR

Fluor u prirodi dolazi isključivo u spojevima s **negativnim** stupnjem oksidacije.

Glavni prirodni spojevi fluora jesu:

CaF_2 — *fluorit*,
 Na_3AlF_6 — *kriolit*
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — *fluorapatit*

12

Dugo se uzaludno pokušavalo da se dobije elementarni fluor. Nikakve kemijske metode nisu dolazile u obzir, jer ni jedno oksidacijsko sredstvo nije moglo oksidirati fluorid-ion.

Problem je konačno riješen kada je kao elektrolit upotrijebljena otopina kalij-fluorida (KF) u bezvodnom fluorovodiku (HF).

Kao elementarna tvar fluor je plin svjetlo-žute boje, izvanredno otrovan.

Fluorovi derivati metana i etana po-kazuju neočekivano malu otrovnost. Zbog toga su se fluoridi ugljika često upotrebljavaju umjesto amonijaka u svim rashladnim uređajima. U trgovinu ti spojevi dolaze pod nazivom:

13

Freon 11

Freon 12

Freon 22 itd.,

a kemijski im je sastav:

- Freon 11 - CFCl_3 –fluor-triklor-metan,
- Freon 12 - CF_2Cl_2 - difluor-diklor-metan,
- Freon 22 - CHF_2Cl - difluor-klor-metan.

Veliko područje primjene fluora proizlazi iz polimerizacijskih sposobnosti tetrafluoretilena C_2F_4 .

14

C_2F_4 može polimerizacijom činiti politetrafluoretilen. Poli-tetrafluoretilen je plastična masa poznata pod trgovačkim imenom **Teflon**.

Odlikuje se izvanrednom kemijskom inertnošću i može bez oštećenja podnosići i najteže uvjete korozije.

Zbog svoje izvanredne kemijske aktivnosti fluor se može spajati gotovo sa svim elementima, a zbog najjačega oksidacijskog djelovanja može oksidirati gotovo sve što dođe s njim u dodir.

15

Čist bezvodni *fluorovodik* dobiva se najlakše zagrijavanjem natrij-hidrogen-fluorida:



Bezvodni fluorovodik nije kemijski aktivan i većina metala u tome stanju prema njemu je otporna.

Vodena otopina fluorovodika reagira kiselo i naziva se *fluoridnom kiselinom* (fluorovodična kiselina - HF). To je slaba kiselina i njezine soli s vodom reagiraju lužnato.

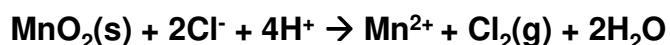
16

KLOR

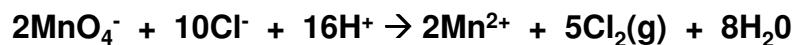
Klora u prirodi nema slobodnog. Klor se javlja isključivo u obliku klorida, u spojevima sa stupnjem oksidacije - 1. Od svih halogenih elemenata najviše je rasprostranjen. U velikim količinama nalazi se kao klorid-ion u morskoj vodi, zatim u velikim naslagama u Zemljinoj kori povezan s ionima: Na^+ (*kamena sol*)

Laboratorijsko dobivanje klora kao elementarne tvari osniva se na oksidaciji klorid-iona prikladnim oksidacijskim sredstvima. Takva su sredstva MnO_2 , KMnO_4 itd. Kao izvor klorid-iona uzima se koncentrirana kloridna kiselina:

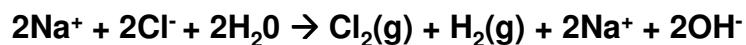
17



ili



Industrijski se klor danas proizvodi isključivo elektrolizom čiste koncen-trirane otopine natrij-klorida. Proces se sumarno može predočiti jednadžbom:



Elektrolizom dobivamo uz klor kao nusproizvode i natrijevu lužinu i vodik.

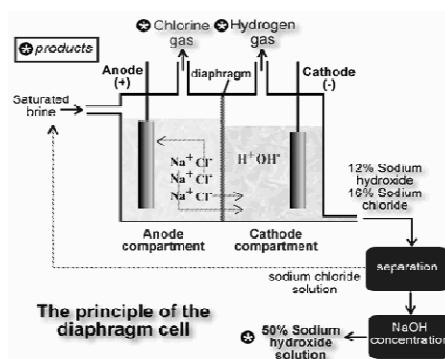
18

Klor i natrijeva lužina pripadaju najvažnijim sirovinama kemijске industrije, pa je danas elektroliza alkalijskih klorida posebno značajan postupak.

Postupak sa živom. Pri tom postupku anodni i katodni prostor čine zapravo dvije odvojene ćelije. U primarnoj ćeliji na anodi se oksidira klor, a na živinoj katodi reducira natrij. Reducirani natrij sa živom gradi amalgam koji ide u sekundarnu ćeliju.

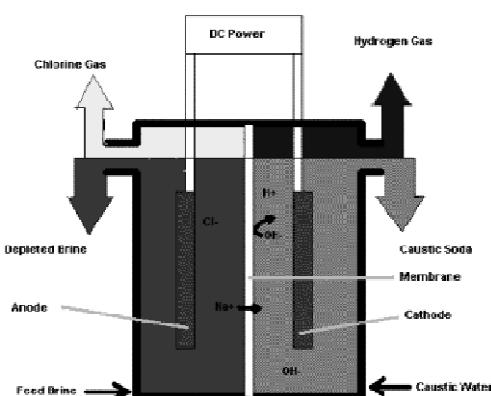
19

Postupak s dijafragmom. Pri ovom postupku katodni i anodni prostor odvojeni su dijafragmom.



20

Postupak s membranom. Suština tog postupka je u visoko selektivnoj semipermeabilnoj mem-brani koja je napravljena kopolimerizacijom tetrafluoretilena i vinilsulfonilfluorida na mreži od teflonskih vlakana.



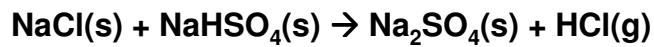
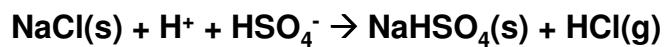
21

Klor je zelenkastožut plin, otrovan, oštra i nadražujuća mirisa. Mnoge metale izravno oksidira na soli. Upotreba klora vrlo je raznovrsna. Ipak, najviše se troši u proizvodnji papira i celuloze, koji se bijele klorom, zatim za tetraklormetan, monoklorbenzen, vinilklorid i klorirane ugljikovodike. Velike količine klora troše se u sanitарне svrhe, zatim za proizvodnju hipoklorita, DDT-a i kloridne kiseline.

Stupanj oksidacije -1. Osnovni spoj klora s ovim stupnjem oksidacije jest **klorovodik HCl**. Za komercijalnu proizvodnju klorovodika primjenjuju se tri metode:

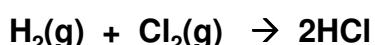
22

1. sulfatni postupak,
 2. izravna sinteza klora i vodika
 3. regeneracija otpadnog klorovodika dobivenog kloriranjem organskih spojeva.
1. Sulfatni postupak sastoji se od dvije endotermne reakcije:



23

2. Sinteza elementarnog vodika i klora



Vodena otopina klorovodika naziva se ***kloridnom (solnom) kiselinom***.

Kao jaka kiselina HCl pravi soli - ***kloride***

Gotovo su svi metalni kloridi topljivi u vodi. Slabo je topljiv olovo(II)-klorid i talij(I)-klorid, a netopljivi su ovi kloridi: AgCl, Hg₂Cl₂ i CuCl.

24

Stupanj oksidacije +1.

Predstavnik ovog stupnja oksidacije jest **hipokloritna kiselina** (hipoklorasta kiselina), **HOCl**, i njezine soli **hipokloriti**.

Hipokloritna kiselina vrlo je jako oksidacijsko sredstvo

Najvažniji hipoklorit je **natrij-hipoklorit**, **NaClO**

Stupanj oksidacije +5.

Predstavnik ovog stupnja oksidacije jest **kloratna kiselina** (klorna kiselina) **HCIO₃** i njezine soli, **klorati**.

25

Stupanj oksidacije + 7.

Tom stupnju oksidacije pripadaju **perkloratna** (perklorna) kiselina, **HCIO₄**, njezine soli, **perklorati** i klor(VII)-oksid **Cl₂O₇**

Bezvodna HCIO₄ je bezbojna i hidroskopna tekućina čije je talište — 100 °C, a vrelište + 100 °C. To je vrlo jako oksidacijsko sredstvo koje eksplozivno reagira s mnogim organskim tvarima, a vrlo brzo otapa srebro i zlato.

U vodenim otopinama perkloratna kiselina potpuno je ionizirana i najjača je od svih anorganskih kiselina.

26

BROM

Brom u prirodi dolazi isključivo u spojevima sa stupnjem oksidacije -1. Obično se nalazi zajedno s klorom, samo u mnogo manjim količinama. Više od stotinu puta je rjeđi od klorova. Dosta bromida ima u nekim slanim jezerima, a u moru je maseni udio bromova 0,007%.

Pri običnoj temperaturi brom je tekućina.
Tamnosmeđe je boje i neugodna mirisa.
Prilično je opasan jer napada kožu i uzrokuje teško zacjeljive rane.

Brom se najviše upotrebljava u farmaceutskoj i organskoj sintetskoj industriji, zatim u obliku srebro-bromida za izradu fotografskih emulzija.

27

JOD

Jod je jedini od halogenih elemenata koji u prirodi dolazi u spojevima s pozitivnim stupnjem oksidacije.

Jod se poput ostalih halogena javlja i u spojevima s negativnim stupnjem oksidacije, kao **jodid-ion**, u morskoj vodi i u stanovitim naslagama soli.

Elementarni jod može se dobiti ili redukcijom jodata ili oksidacijom jodida. Inače je jod od svih halogena u prirodi najmanje rasprostranjen.

U vodi je jod slabo topljiv.

Karakteristično je i specifično za jod da sa otopinom škroba daje tamno modro obojenje koje se pripisuje stvaranju adpcionog spoja škroba s jodom.

28

ELEMENTI 16 SKUPINE

(Halkogeni elementi)

U 16. skupini periodnog sustava nalaze se elementi:

kisik (O),
sumpor (S),
selen (Se),
telur (Te) i
polonij (Po)

Ponekad se nazivaju i halkogenima (oni koji tvore rude) jer su najviše zastupani u rudama.

1

KISIK

Kisik je najrasprostranjeniji element Zemljine kore i po masi i po broju atoma.

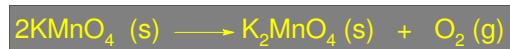
Maseni udio kisika u Zemljinoj kori je 49,5%. Po broju atoma kisik je brojniji nego svi ostali elementi zajedno.

Goleme količine kisika nalaze se u atmosferi u slobodnom stanju. Volumni udio kisika u zraku je 21%, a maseni udio 23%.

Još veće količine kisika sadrže razni kemijski spojevi. Od tih spojeva najobičniji i najrasprostranjeniji je voda. Zatim po rasprostranjenosti kisik dolazi u silikatima i onda u karbonatima, od kojih je najvažniji kalcij-karbonat, CaCO_3 .

2

Laboratorijski se kisik dobiva zagrijavanjem klorata ili kalijeva permanganata



Postoje dvije metode industrijskog dobivanja kisika. Jedna uzima kao sirovину **vodu**, a druga **zrak**.

Ukapljivanje zraka (oslobodenog od CO_2) provodi se Lindeovim ili nekim drugim njemu sličnim postupkom.

Postupak se sastoji u tome da se stlačeni zrak ohladi rashladnom vodom i pusti da ekspandira na normalan tlak prelaženjem kroz prigušni ventil. Tako ohlađen ekspandirani zrak vraća se u kompresor i usput hlađi zrak koji će se ekspandirati. Ponavljanjem tog postupka zrak konačno toliko ohladimo da on prijeđe u tekuće stanje.

3

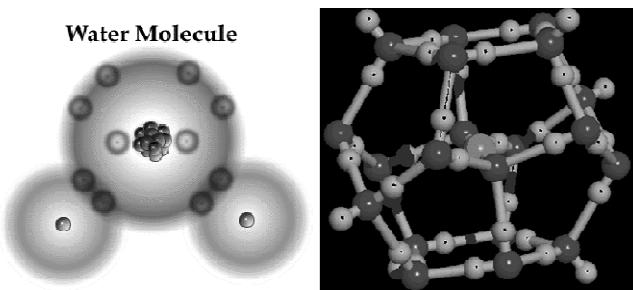
Pri sobnoj temperaturi kisik je plin bez boje i mirisa. Molekula mu je dvoatomna, Osim u takvoj molekuli pojavljuje se kisik i u molekuli koja se sastoji od tri atoma: O_3 . Ta druga alotropska modifikacija kisika naziva se **ozon**.

Ozon najlakše možemo dobiti ako pomoću električne energije razdvojimo molekulu kisika i tako nastalim atomima omogućimo da s drugim molekulama kisika daju ozon uz hlađenje smjese. Na tom načelu osniva se dobivanje ozona u tzv. ozonizatorima. Takvi se ozonizatori sastoje od dviju metalnih obloga pod visokim izmjeničnim naponom, između kojih cijevima struji kisik. Takvim postupkom dobije se kisik s volumnim udjelom od otprilike 15% ozona. Ozon se također može dobiti u atmosferi prilikom sijevanja.

4

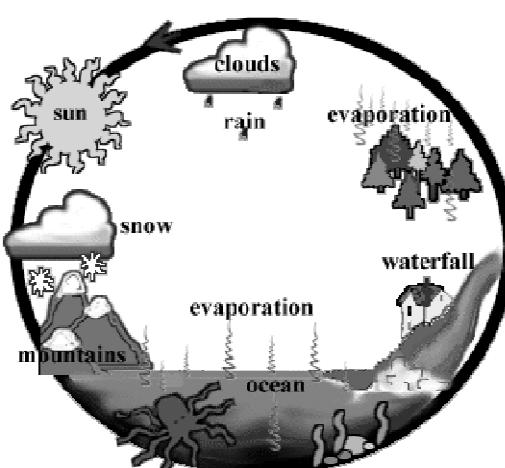
Najznačajniji spoj kisika je voda.

Zbog velike elektronegativnosti kisika između molekula vode postoji vodikova veza koja uzrokuje asocijaciju molekula H_2O . Zato voda ima više talište i vrelište od analognih spojeva ostalih halkogenih elemenata.



5

U prirodi je neprekidno kruženje vode.



6

Zahvaljujući svojoj velikoj moći otapanja, prirodna voda nije nikada potpuno čista. Obično voda sadrži nešto otopljenih soli raznih minerala kroz čije slojeve je prošla. Osobito je značajno onečišćenje vode s ionima Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{2+} , jer se prilikom vrenja takve vode stvaraju netoplivi produkti. Netoplivi produkti se stvaraju i kad se takvoj vodi doda sapun. Zbog toga vodu s ionima Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{2+} , nazivamo »**tvrdom vodom**«. Tvrdoću vode mjerimo tzv. **stupnjevima tvrdoće**:

1 njemački stupanj tvrdoće odgovara količini gornjih iona ekvivalentnoj masenoj koncentraciji CaO od 10 mg/dm^3 , a

1 francuski stupanj tvrdoće odgovara količini gornjih iona ekvivalentnoj masenoj koncentraciji CaCO_3 od 10 mg/dm^3 .

7

Postoje dva tipa tvrdoće vode:

prolazna ili karbonatna tvrdoća, kod koje je u vodi prisutan ion HCO_3^- i odgovarajuća količina već spomenutih metalnih iona

stalna ili nekarbonatna tvrdoća, kod koje je u vodi prisutan neki drugi anion, ali ne HCO_3^- uz odgovarajuću količinu već spomenutih metalnih iona.

Naziv »prolazna tvrdoća« osniva se na činjenici da se takva tvrdoća može ukloniti kuhanjem vode. Hidrogenkarbonat nastaje kada voda koja djeluje na CaCO_3 sadrži CO_2 :

8



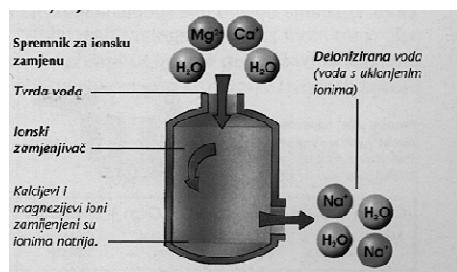
Reakcija je povratna, i kuhanjem se iz otopine uklanja CO_2 . Ravnoteža se pomiče nalijevo, tj. dolazi do taloženja kalcij-karbonata. To je ujedno i najjednostavniji način da se smanji tvrdoća vode, odnosno da se voda **omekša**.

Prirodna se voda za tehničke potrebe mora prethodno omekšati. Osobito je to važno kod vode koja se upotrebljava za parne kotlove. Ako parne kotlove napajamo vodom koja sadrži Ca^{2+} i HCO_3^- -ione, kuhanjem se istaloži CaCO_3 . Ako voda kojom napajamo kotlove sadrži druge soli kalcija, magnezija i željeza, isparavanjem vode koncentracija tih soli neprestano se povećava sve dok se ne počnu taložiti na stjenke kotlovnih cijevi.

9

Stalna tvrdoća je znatno teži oblik tvrdoće, uzrokovani kalcijevim i magnezijevim solima (sulfatima i kloridima) otopljenima u vodi. Ne može se otkloniti prokuhavanjem, nego **destilacijom** (proizvodnja destilirane vode) ili **omekšavanjem vode** (pomoću ionskih zamjenjivača ili **omekšivača vode**).

Ionskom zamjenom se omekšava voda pomoću materijala kao što je **zeolit** (natrij aluminij silikat), koji uklanja kalcijeve i magnezijeve ione i zamjenjuje ih s natrijevim ionima. Neki organski **polimeri** također služe kao **ionski zamjenjivači**.



10

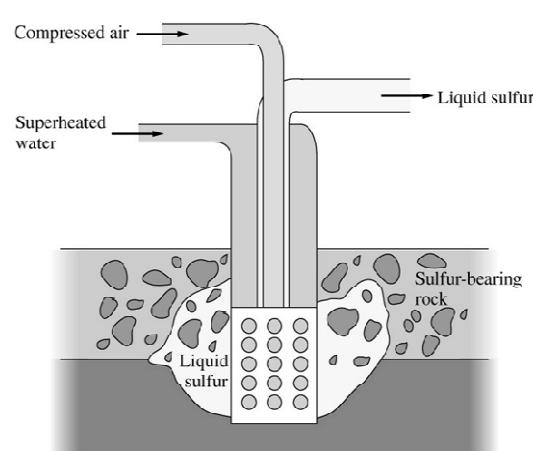
SUMPOR

Premda u prirodi nije osobito raširen (maseni udio u Zemljinoj kori je 0,05%), sumpor se može relativno lako dobiti zbog osobine da se pojavljuje u velikim količinama kao slobodan element. Smatra se da su ova velika ležišta slobodnog sumpora nastala bakterijskim razlaganjem kalcij-sulfata ili da su vulkanskog podrijetla. Osim u elementarnom stanju, sumpor se u prirodi pojavljuje u mnogim sulfidnim i sulfatnim mineralima kao što su FeS_2 , CuFeS_2 , ZnS i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Bogata su nalazišta prirodnog sumpora u SAD (Louisiana i Texas). Naslage sumpora smještene su otprilike 200 m ispod površine, pod naslagom pijeska. Otuda se sumpor vadi tzv. **Fraschovim postupkom**.

11

Postupak se sastoji u tome da se do ležišta sumpora spusti željezna cijev u kojoj su koncentrično smještene još dvije cijevi. Vanjskom cijevi se tlači pregrijana para. Ona će rastaliti sumpor. Kroz unutarnju cijev tlači se vruć komprimirani zrak pomoću kojega se rastaljeni sumpor srednjom cijevi diže prema površini.



Tako dobiven sumpor dovoljno je čist (98-99,5%), pa ga nije potrebno dalje pročišćavati. **Fraschovim** postupkom dobiva se danas više od 60% ukupne svjetske proizvodnje sumpora.

12

Sumpor se pojavljuje u više **alotropskih modifikacija**. Najvažniji od ovih su **romboedarski** i **monoklinski** sumpor, koji se međusobno razlikuju u kristalnoj formi. Pri običnoj temperaturi stabilan je **romboedarski**

Kao elementarna tvar sumpor se najviše upotrebljava za proizvodnju sulfatne kiseline, zatim za vulkanizaciju guma i za proizvodnju baruta. Osim toga sumpor služi i za dobivanje drugih sumpornih spojeva (CS_2 , S_2Cl_2 itd.) i kao fungicid u poljoprivredi.

Stupanj oksidacije -2.

Ovom stupnju oksidacije pripadaju razni *sulfidi*, koji se svi mogu smatrati solima vodene otopine **sumporovodika**.

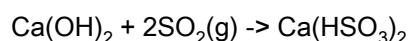
Od svih sulfida najvažniji *sumporovodik*, koji se otapa u vodi i vodena otopina mu reagira kiselo.

13

Stupanj oksidacije +4

Od sulfita je najvažniji *natrij-sulfit*, Na_2SO_3 , koji se dobiva uvođenjem SO_2 u otopinu Na_2CO_3 ili NaOH . Upotrebljava se kao reduksijsko sredstvo za bijeljenje u tekstilnoj industriji, kao sredstvo za konzerviranje hrane i kao sastavni dio razvijača u fotografiji.

Kalcij-hidrogensulfit, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ i *magnezij-hidrogensulfit*, $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ dobivaju se u obliku vodene otopine uvođenjem SO_2 u vapneno mljeko, odnosno MgO :



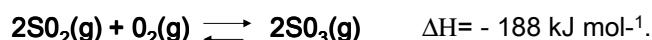
Upotrebljavaju se za dobivanje celuloze iz drveta, jer se u njihovim otopinama otapa lignin (tvar koja čvrsto spaja celulozna vlakna) i tako se oslobođaju celulozna vlakna potrebna za proizvodnju papira.

14

Stupanj oksidacije + 6.

Ovo je svakako najvažniji stupanj oksidacije sumpora. Pripadaju mu sumpor(VI)-oksid, sulfatna kiselina i njezine soli, halogen-derivati sulfatne kiseline, te peroksosulfatne kiseline.

Sumpor(VI)-oksid ili **sumpor-trioksid**, SO_3 dobiva se općenito oksidacijom SO_2 s kisikom:



Reakcija je jako egzotermna i s porastom temperature ravnoteža se pomiče nalijevo, tj. dolazi do raspada SO_3 . To je razlog da se SO_3 ne može dobiti izravnim izgaranjem sumpora. Izgaranjem sumpora u SO_2 razvija se tolika količina topline da se eventualno nastali SO_3 raspada prema navedenoj reakciji.

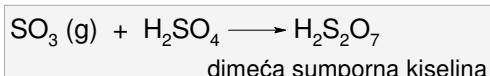
15

Sumporna kiselina (sulfatna kiselina) – industrijski se dobiva kontaktnim postupkom:

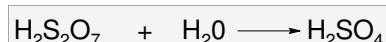
Suh i čist sumpor dioksid i zrak prelaze preko katalizatora od vanadij pentoksida pri 450°C



Koncentrirana sumporna kiselina apsorbira sumpor trioksid, pri čemu nastaje dimeća sumporna kiselina ili oleum



Dimeća sumporna kiselina se razrjeđuje i tvori sumpornu kiselinu



16

Čista sulfatna kiselina pokazuje veliku sklonost da na sebe veže vodu, pri čemu nastaju točno definirani hidrati

Prilikom tih reakcija hidratacije oslobađaju se znatne količine topline.

Zbog velike egzoternosti reakcije hidratacije ne smije se voda dodavati sulfatnoj kiselini, nego sulfatna kiselina vodi, i to u malim obrocima i uz snažno miješanje.

Svojstvo sulfatne kiseline da veže vodu tako je jako izraženo da ona oduzima vlagu i mnogim organskim tvarima koje sadrže vodik i kisik.

Zbog toga svojstva sulfatna kiselina često se upotrebljava kao dragocjeno sredstvo za sušenje u kemijskoj industriji. Osobito se plinovi lako suše s H_2SO_4 . Osim toga, dehidratačko djelovanje sulfatne kiseline upotrebljava se i kod mnogih organsko-kemijskih sinteza kao što je npr. esterifikacija itd.

17

ELEMENTI 15. SKUPINE

Elementi ove skupine su:

Dušik	N
Fosfor	P
Arsen	As
Antimon	Sb
Bizmut	Bi

U ovoj skupini odozgo prema dolje potpuno se mijenjaju osobine njihovih elementarnih tvari od izrazito nemetalnih do metalnih.

Dušik i fosfor tipični su **nemetali**, a najteži član bizmut jest **metal**.

18

Zbog elektronske konfiguracije s pet elektrona u najvišem energetskom nivou, elementi 15. skupine mogu praviti spojeve sa stupnjem oksidacije od -3 do +5.

Spojevi s parnim stupnjevima oksidacije bit će nestabilni.

DUŠIK

Najveće količine dušika nalaze se u obliku elementarne tvari kao pretežni sastojak zraka. Nešto kemijski vezanog dušika možemo naći u obliku nitrata u Čileu. Osim toga dušik dolazi u bjelančevinama kao sastavni dio biljaka i životinja.

Kao elementarna tvar dušik se ***tehnički dobiva*** isključivo iz zraka.

19

Stupanj oksidacije -3

Amonijak NH₃ pripada među najvažnije spojeve dušika. Posebna mu je važnost u tome što je on najekonomičniji put za »vezivanje« atmosferskog dušika, tj. njegova pretvaranja u korisne spojeve.

Amonijak se danas *industrijski* dobiva isključivo na dva načina: sintezom iz elemenata (*Haber-Boschov postupak*) i iz amonijačnih voda.

Najveće količine amonijaka troše se za dobivanje amonijevih soli i nitratne kiseline, odnosno nitrata koji služe kao umjetna gnojiva.

Urea, drugo veliko područje primjene amonijaka, služi također kao umjetno gnojivo.

20

Stupanj oksidacije +5

Ovom stupnju oksidacije pripadaju: didušik-pentoksid (N_2O_5), nitratna kiselina (HNO_3) i njezine soli.

Najvažniji spoj dušika uopće, jest *nitratna kiselina*, HNO_3 (dušična kiselina), odnosno njezine soli *nitrati*. Nitratna kiselina, pripada među najvažnije industrijske kiseline i proizvodi se u velikim količinama.

21

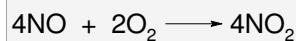
Dobivanje nitratne kiseline svodi se, na otapanje dušik-dioksida (didušik-tetroksida) u vodi. Potrebni NO_2 (N_2O_4) dobiva se oksidacijom dušik(II)-oksida sa zrakom, a NO se dobiva ili izravnom sintezom elemenata ili katalitičkom oksidacijom amonijaka. Postupak za dobivanje nitratne kiseline može prikazati ovim reakcijama:

22

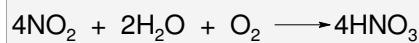
1. stupanj: reakcija amonijaka s kisikom i dobivanje dušik(II)-oksida



2. stupanj: dušik(II)-oksid se oksidira zrakom u dušik(IV)-oksid



3. stupanj: dušik(IV)-oksid se otapa u vodi i tvori nitratnu kiselinu



23

Na ovaj način može se dobiti 50%-tna HNO_3 . Uparavanjem se kiselina može koncentrirati do masenog udjela 69,8% (azeotropna smjesa) pa se onda obično naziva koncentriranom kiselinom. Čista, nitratna kiselina ($w = 100\%$) može se dobiti, vrlo teško, destilacijom koncentrirane HNO_3 sa sulfatnom kiselinom koja veže na sebe prisutnu vodu. Nije osobito stabilna i već se pri običnoj temperaturi se rastavlja oslobađanjem NO_2 i O_2 .

Djelovanjem nitratne kiseline na metale, njihove okside, hidrokside i karbonate, nastaju **nitrati**. Svi normalni nitrati topljivi su u vodi. Zbog toga se nitrati i ne mogu naći u prirodi. Izuzetak je NaNO_3 u Čileu, ali to je iznimno sušni predio, bez dovoljno kiša da otopi te naslage.

24

ELEMENTI 14. SKUPINE

Skupina ugljika

Ovoj skupini pripadaju:

**ugljik (C),
silicij (Si),
germanij (Ge),
kositar (Sn)
olovo (Pb)**

Prva dva člana, ugljik i silicij, imaju izuzetnu važnost. Spojevi ugljika ulaze u sastav cjelokupne žive materije, a spojevi silicija čine najveći dio Zemljine kore.

25

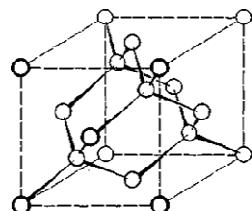
UGLJIK

U prirodi ugljik dolazi pretežno u spojevima, ali i slobodan. Ugljik je glavni sastavni dio biljnog i životinjskog svijeta. Spojen s kisikom nalazi se u atmosferi kao CO_2 i u stijenama kao karbonat, najčešće kalcija i magnezija. U obliku elementarnih tvari male količine ugljika javljaju se u prirodi uglavnom kao dvije alotropske modifikacije: **dijjamant i grafit**.

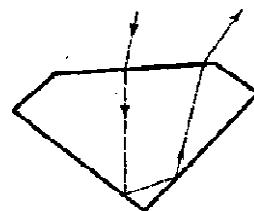
26

Struktura dijamanta

Atomi ugljika zauzimaju uglove i sredinu plohe jedinične celije. Atomi ugljika nalaze se naizmjenično poredani i u središtu četiriju od osam dijelova elementarne celije. Sa slike se vidi da je svaki atom ugljika tetraedarski povezan s četiri druga C-atoma. Time se dobiva beskonačna prostorna rešetka, odnosno čitavi kristal je golema molekula. Zbog toga je taj kristal izvanredno tvrd (najtvrdja poznata prirodna tvar) i ima visoko talište ($3\ 500\ ^\circ\text{C}$). Položaj atoma strogo fiksiran i ne može se pomicati. Dijamant ne vodi električnu struju. To se objašnjava sparivanjem sva četiri elektrona.



Struktura dijamanta

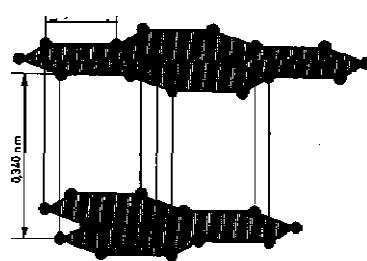


**Lom i refleksija svjetlosti
u kristalu dijamanta**

27

Struktura grafita

Razlikuje se od dijamantne strukture utoliko što je kod grafita svaki atom ugljika povezan s tri susjedna C-atoma. Time nastaju goleme lisnate molekule koje su međusobno povezane slabim van der Waalsovim silama. Udaljenost između C-atoma u jednom listu iznosi $0,142\ \text{nm}$, a između dva lista $0,340\ \text{nm}$.



Struktura grafita

28

Osim dijamanta i grafta postoji više različitih oblika elementarnog ugljika poznatih pod zajedničkim imenom ***amorfni ugljik***. Analiza s rendgenskim zrakama pokazuje da se bilo koja vrsta tzv. amorfног ugljika sastoji od sitnih čestica grafitne strukture. Osim toga, ni jedan od tih oblika nije čist ugljik, nego sadrži i druge elemente u različitim količinama. Zbog toga amorfni ugljik nije posebna alotropska modifikacija ugljika.

Glavne vrste amorfног ugljika jesu:

Aktivni ugljen. Dobiva se pougljivanjem, zagrijavanjem bez pristupa zraka, raznih organskih tvari, npr. drveta, kosti, šećera itd. Dobiveni ugljen ima veliku površinu, a odatle i veliku moć adsorpcije. Tako se filtracijom biljnog ulja preko aktivnog ugljena potpuno uklanjaju neželjeni mirisi, boja i okus. Velika adsorpcijska moć čini bazu upotrebi aktivnog ugljena u raznim industrijama.

29

Mineralni ugljen. U prirodi se nalazi u velikim količinama. Nastao je prirodnim procesom pougljavanja. Ima ga više vrsta, a pored ugljika sadrži najviše drugih elemenata. Suhom destilacijom ugljena dobivaju se plinoviti produkti, a zaostane koks.

Spojevi ugljika s negativnim stupnjem oksidacije nazivaju se ***karbidi***

Stupanj oksidacije + 2

Predstavnik spojeva ovog stupnja oksidacije je ***ugljik(II)-oksid*** ili ***ugljik-monoksid*** CO.

Ugljik-monoksid reagira s mnogim metalima stvarajući *metalne karbonile*, npr.: Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Fe₂(CO)₉, Fe₃(CO)₁₂.

30

Ugljik-monoksid je plin bez boje i mirisa. Vrlo je otrovan jer remeti normalnu funkciju hemoglobina u crvenim krvnim zrncima. Hemoglobin s molekulom kisika stvara nestabilan kompleks koji krv raznosi po tijelu. Zbog nestabilnosti ovaj kompleks se lako raspada i tako stanice u tijelu primaju kisik. Ako se s kisikom udiše i CO, ugljik-monoksid s hemoglobinom stvara mnogo stabilniji kompleks. Na taj način ne može se stvoriti spoj hemoglobina s kisikom, stanice ne primaju kisik pa dolazi do njihove smrti, odnosno do smrti čitavog organizma. Samo 0,2% CO u zraku uzrokuje nakon otprilike pola sata nesvijest, a nakon tri sata smrt.

31

Stupanj oksidacije + 4

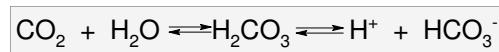
Ovom stupnju oksidacije pripada najveći broj spojeva ugljika.

Ugljik-dioksid upotrebljava se za proizvodnju osvježujućih pića (*soda-vode*). Nadalje se CO₂ upotrebljava za gašenje zapaljenih tekućina, jer oko vatre stvori inertnu atmosferu čime je kisiku onemogućen pristup i vatru se gasi. Pritiskom i hlađenjem može se ukapljiti. Ako se tekući CO₂ naglo isparava, očvrsne u bijelu, ledu sličnu masu (suhi *led*) koja pri normalnom tlaku isparava bez taljenja.

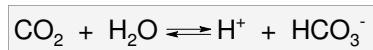
U usporedbi s većinom plinova CO₂ je dosta topljiv u vodi. Pri sobnoj temperaturi jedna litra vode otapa jednu litru CO₂. Vodena otopina reagira prilično kiselo (pH je oko 4), što se pripisuje stvaranju diprotonske *karbonatne kiseline* (ugljične kiseline), H₂CO₃

32

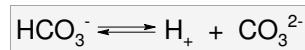
U vodenim otopinama ta je ravnoteža pomaknuta jako ulijevo jer se više od 99% CO_2 nalazi otopljeno u molekulskom obliku. Znači, samo mali dio otopljenog CO_2 reagira s vodom dajući karbonatnu kiselinu, koja dalje disocira na H^+ i HCO_3^- ion. Prema tome, u otopini postoje istodobno dvije ravnoteže:



Koje se jednostavnije mogu napisati ovako :



Hdrogenkarbonat-ion može dalje disocirati :



33

H_2CO_3 je diprotomska kiselina od koje se odvode dva niza soli: **hidrogenkarbonati ili bikarbonati**, kao npr. NaHCO_3 , i **karbonati**, kao npr. Na_2CO_3 .

34