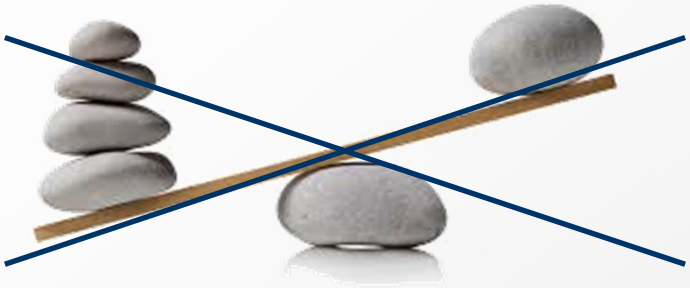
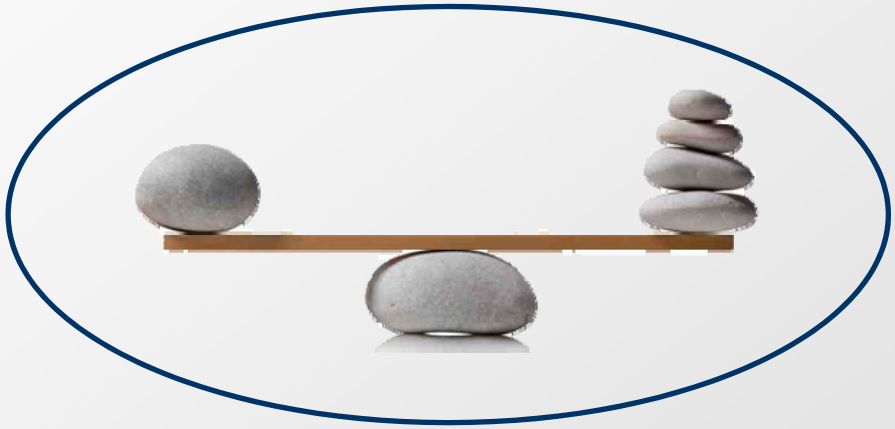
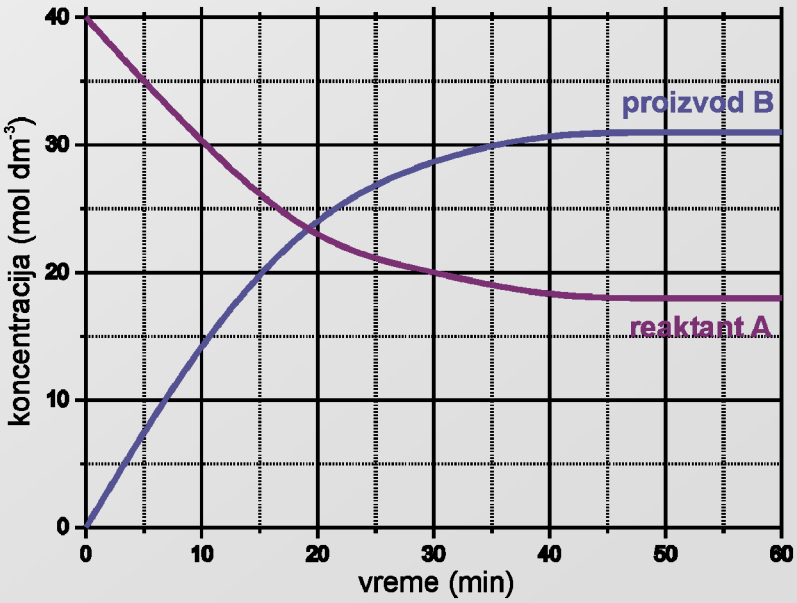
HEMIJSKA RAVNOTEŽA





U toku hemijske reakcije koncentracije reaktanata opadaju dok koncentracije proizvoda rastu. Posle nekog vremena nema merljive promene koncentracije reaktanata ili proizvoda.
Takvo stanje se naziva **hemijska ravnoteža** – stanje u kome su koncentracije reaktanata i proizvoda *konstantne*.

$$A \rightleftharpoons B$$



HEMIJSKA RAVNOTEŽA

Hemijska ravnoteža je **DINAMIČNA**, tj. sve vreme se odigravaju i direktna i povratna (suprotna) reakcija, ali jednakim brzinama

$$\nu_a A + \nu_b B \rightleftharpoons \nu_c C + \nu_d D$$

$$\nu_a A + \nu_b B \rightarrow \nu_c C + \nu_d D \qquad \nu_c C + \nu_d D \rightarrow \nu_a A + \nu_b B$$

$$v_1 = k_1[A]^p[B]^q = \boldsymbol{v}_{\mathbf{dir}} \qquad v_2 = k_2[C]^r[D]^s = \boldsymbol{v}_{\mathbf{pov}}$$

$$\boldsymbol{v}_{\mathbf{dir}} = \boldsymbol{v}_{\mathbf{pov}}$$

$$k_1[A]^p[B]^q = k_2[C]^r[D]^s$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^r[D]^s}{[A]^p[B]^q}$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA U HOMOGENIM SISTEMIMA

Reaktanti i proizvodi su u istoj fazi: **g** ili **aq** !!!

Za reakciju $\nu_a A + \nu_b B \rightleftharpoons \nu_c C + \nu_d D$ izrazi za konstantu ravnoteže glase:

$$K_c = \frac{[C]^{\nu_c}[D]^{\nu_d}}{[A]^{\nu_a}[B]^{\nu_b}}$$

$\left[(\text{mol m}^{-3})^{\Sigma\nu_i}\right]$ za gasove

$\left[(\text{mol dm}^{-3})^{\Sigma\nu_i}\right]$ za rastvore

$$K_p = \frac{p(C)^{\nu_c}\, p(D)^{\nu_d}}{p(A)^{\nu_a}\, p(B)^{\nu_b}}$$

$\left[(\text{Pa})^{\Sigma\nu_i}\right]$ ← samo za ravnotežu u gasovitoj fazi

$$\Sigma\nu_i = (\nu_c + \nu_d) - (\nu_a + \nu_b)$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA U HOMOGENIM SISTEMIMA

Veza između K_c i K_p: $pV = nRT \rightarrow p = cRT$

$$K_p = \frac{[C]^{\nu_c}(RT)^{\nu_c}[D]^{\nu_d}(RT)^{\nu_d}}{[A]^{\nu_a}(RT)^{\nu_a}[B]^{\nu_b}(RT)^{\nu_b}} = K_c(RT)^{\nu_c+\nu_d-\nu_a-\nu_b} = K_c(RT)^{\Sigma\nu_i}$$

$$\Sigma\nu_i = 0 \rightarrow K_p = K_c$$

Na konkretnom primeru: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$K_p = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2)p^3(H_2)} = K_c(RT)^{-2} = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA U HETEROGENIM SISTEMIMA

Ravnoteža se uspostavlja između više faza. Čvrste supstance i tečnosti u posebnoj fazi NIKAD NE ULAZE u izraz za konstantu ravnoteže!!!

Primeri: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

$$K_c = [CO_2] \qquad K_p = p(CO_2)$$

$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$

$$K_c = \frac{1}{[Ag^+][Cl^-]}$$

$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Voda je u velikom višku pa je $[H_2O] \approx$ const zbog čega ne ulazi u izraz za konstantu

Složene reakcije

- Ako ravnotežna reakcija predstavlja zbir dve ili više reakcija, konstanta ravnoteže ukupne reakcije jednaka je proizvodu konstanti ravnoteža pojedinačnih reakcija:

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}\cancel{O_2}(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \qquad K_{c,1} = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}}$$

$$NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + \tfrac{1}{2}\cancel{O_2}(g) \qquad K_{c,2} = \frac{[NO][O_2]^{1/2}}{[NO_2]}$$

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g) \qquad K_c = \frac{[NO][SO_3]}{[SO_2][NO_2]} = K_{c,1} \cdot K_{c,2}$$

- Konstanta ravnoteže suprotne reakcije jednaka je recipročnoj vrednosti konstante ravnoteže direktne reakcije:

$$N_2O_4 \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2 \qquad K_{p,1} = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} \qquad K_{p,2} = \frac{p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2}$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

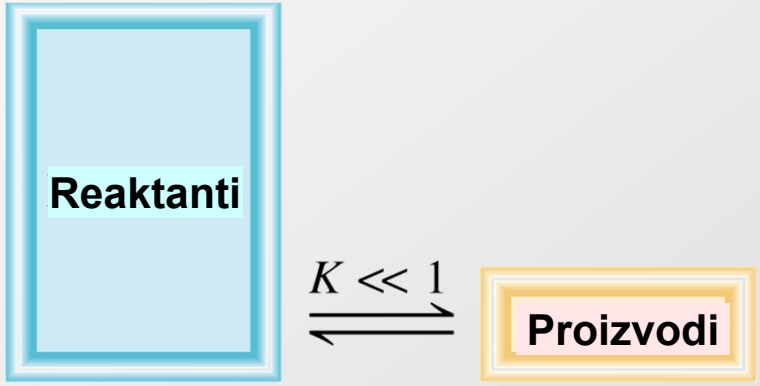
Veza između konstante i termodinamike

$\Delta_r G^\ominus < 0$ proces je spontan
$\Delta_r G^\ominus = 0$ sistem je u ravnoteži
$\Delta_r G^\ominus > 0$ proces nije spontan

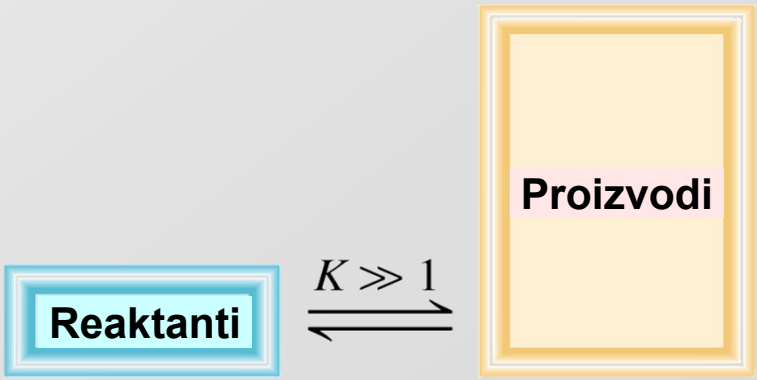
$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$\Delta_r G^\ominus < 0 \Rightarrow \ln K^\ominus > 0 \Rightarrow K^\ominus > 1$
$\Delta_r G^\ominus = 0 \Rightarrow \ln K^\ominus = 0 \Rightarrow K^\ominus = 1$
$\Delta_r G^\ominus > 0 \Rightarrow \ln K^\ominus < 0 \Rightarrow K^\ominus < 1$

K << 1: Ravnoteža pomerena **ulevo**, tj. favorizovana **povratna** reakcija

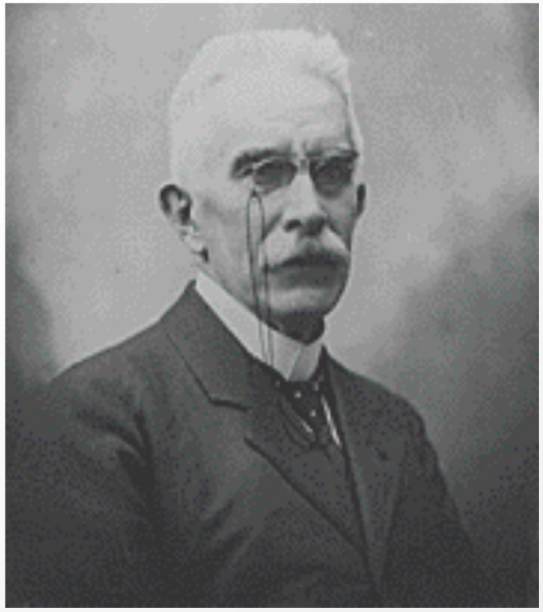


K >> 1: Ravnoteža pomerena **udesno**,tj. favorizovana **direktna** reakcija



HEMIJSKA RAVNOTEŽA

Le Šatelijeov princip



Henri Le Châtelier

1850 - 1936

Ako se na sistem koji je u dinamičkoj ravnoteži izvrši spoljašnji uticaj promenom nekog od faktora ravnoteže (*c*, *p*, *T*, *V*), doći će do pomeranja ravnoteže u smeru suprotstavljanja spoljašnjem uticaju.

1. UTICAJ TEMPERATURE
2. UTICAJ KONCENTRACIJE
3. UTICAJ PRITISKA
4. UTICAJ ZAPREMINE

1. UTICAJ TEMPERATURE

Konstanta ravnoteže je u funkciji od temperature:

$$K = Ae^{\frac{-\Delta_r H}{RT}}$$

Endotermna reakcija: $\Delta_r H > 0$

$\uparrow T \Rightarrow \uparrow K$: ravnoteža se pomera u desnu stranu, tj. favorizuje se **direktna** reakcija ⟶ povećava se koncentracija proizvoda

$\downarrow T \Rightarrow \downarrow K$: ravnoteža se pomera u levu stranu, tj. favorizuje se **povratna** reakcija ⟵ smanjuje se koncentracija proizvoda

Egzotermna reakcija: $\Delta_r H < 0$

$\uparrow T \Rightarrow \downarrow K$: ravnoteža se pomera u levu stranu, tj. favorizuje se **povratna** reakcija ⟵ smanjuje se koncentracija proizvoda

$\downarrow T \Rightarrow \uparrow K$: ravnoteža se pomera u desnu stranu, tj. favorizuje se **direktna** reakcija ⟶ povećava se koncentracija proizvoda

2. UTICAJ KONCENTRACIJE

$$\nu_a A + \nu_b B \rightleftharpoons \nu_c C + \nu_d D \qquad K_c = \frac{[C]^{\nu_c}[D]^{\nu_d}}{[A]^{\nu_a}[B]^{\nu_b}}$$

↑[A] ili ↑[B] ⇒ ravnoteža se pomera u desno
favorizuje se **direktna** reakcija →

↑[C] ili ↑[D] ⇒ ravnoteža se pomera u levo
favorizuje se **povratna** reakcija ←

↓[A] ili ↓[B] ⇒ ravnoteža se pomera u levo
favorizuje se **povratna** reakcija ←

↓[C] ili ↓[D] ⇒ ravnoteža se pomera u desno
favorizuje se **direktna** reakcija →

Pravilo: dodatkom komponente koja se nalazi na jednoj strani hemijske reakcije, ravnoteža se pomera na suprotnu i obrnuto.

3. UTICAJ PRITISKA

$$\nu_a A + \nu_b B \rightleftharpoons \nu_c C + \nu_d D \qquad K_p = \frac{p(\mathrm{C})^{\nu_c}\, p(\mathrm{D})^{\nu_d}}{p(\mathrm{A})^{\nu_a}\, p(\mathrm{B})^{\nu_b}}$$

$\uparrow p(\mathrm{A}), \uparrow p(\mathrm{B}), \downarrow p(\mathrm{C}), \downarrow p(\mathrm{D}) \Rightarrow$ ravnoteža se pomera u desno
favorizuje se **direktna** reakcija →

$\downarrow p(\mathrm{A}), \downarrow p(\mathrm{B}), \uparrow p(\mathrm{C}), \uparrow p(\mathrm{D}) \Rightarrow$ ravnoteža se pomera u levo
favorizuje se **povratna** reakcija ←

Pravilo: parcijalni pritisci imaju isti uticaj kao odgovarajuće koncentracije.

Uticaj ukupnog pritiska?

$\sum \nu_i \neq 0$: Porast ukupnog pritiska pomera ravnotežu u stranu gde nastaje **manja** količina gasova, tj. gde je manji zbir koeficijenata

$\sum \nu_i = 0$: Promene ukupnog pritiska ne utiču na ravnotežu

4. UTICAJ ZAPREMINE

Pravilo: promena zapremine ima obrnut uticaj od uticaja promene ukupnog pritiska, tj. porast zapremine pomera ravnotežu u stranu gde nastaje **veća** količina gasova ($pV=nRT$)

Primer: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Sigma\nu_i = -2$

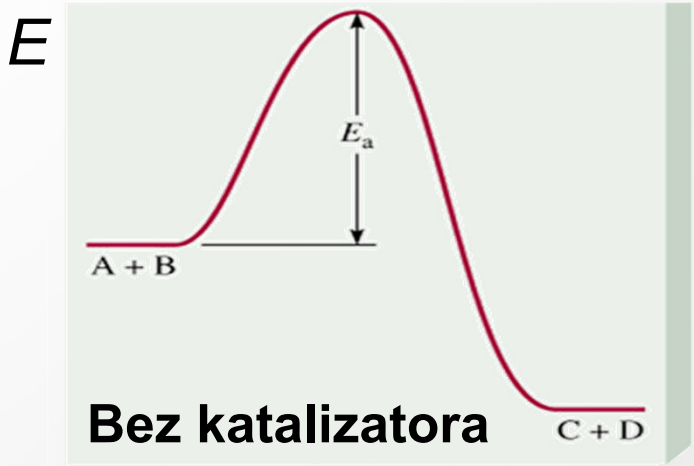
$\uparrow p$ $\Rightarrow$ ravnoteža se pomera u desno
favorizuje se **direktna** reakcija →

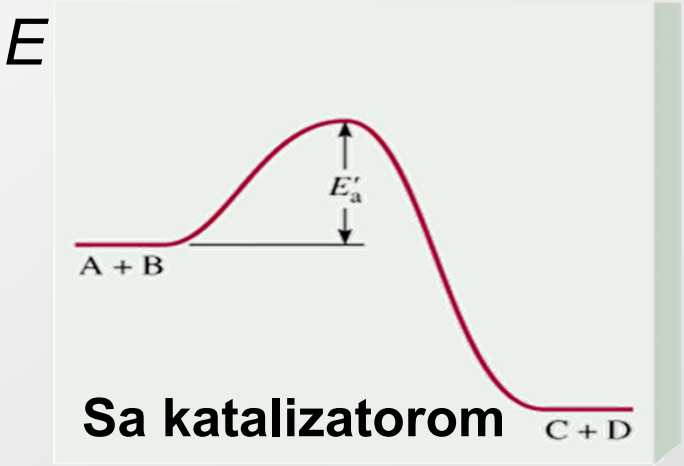
$\downarrow p$ $\Rightarrow$ ravnoteža se pomera u levo
favorizuje se **povratna** reakcija ←

$\uparrow V$ $\Rightarrow$ ravnoteža se pomera u levo
favorizuje se **povratna** reakcija ←

$\downarrow V$ $\Rightarrow$ ravnoteža se pomera u desno
favorizuje se **direktna** reakcija →

5. UTICAJ KATALIZATORA





Katalizator smanjuje E_a i za direktnu i za povratnu reakciju.

Dodatak katalizatora ne menja vrednost konstante ravnoteže niti dovodi do promene položaja ravnoteže, ali sistem brže dostiže stanje ravnoteže.

REZIME

Promena:	Uticaj na položaj ravnoteže	Uticaj na konstantu ravnoteže
Temperatura	da	da
Koncentracija	da	ne
Pritisak	da	ne
Zapremina	da	ne
Katalizator	ne	ne

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

Primer ispitnog pitanja

Za ravnotežnu reakciju datu hemijskom jednačinom

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \quad \Delta_r H^{\ominus} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$$

napisati izraz za formalnu konstantu ravnoteže K_p.

Objasniti kakav će uticaj na položaj ravnoteže navedene reakcije imati:

a) sniženje temperature,
b) uklanjanje ugljen-monoksida,
c) dodatak grafita,
d) povećanje zapremine reakcionog suda,
e) dodatak katalizatora.

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA

KISELINE I BAZE

Elektroliti su supstance čiji vodeni rastvori provode električnu struju. Mogu biti slabi ($\alpha < 30\%$) i jaki ($30 \leq \alpha \leq 100\%$).

U jake elektrolite spadaju:

- u vodi rastvorne soli i kompleksne soli,
- baze alkalnih i nekih zemnoalkalnih metala (Ca, Sr, Ba)
- jake kiseline: HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 ...

U slabe elektrolite spadaju:

- soli i hidroksidi nerastvorni u vodi
- slabe baze: NH_3
- slabe kiseline: CH_3COOH, HClO, HNO_2, HCN, H_2S ...
- sama voda

Teorije kiselina i baza:
- Arenijusova teorija
- Luisova teorija
- Brenšted-Lorijeva (protolitička) teorija

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA

ARENIJUSOVA TEORIJA KISELINA I BAZA

TEORIJA ELEKTROLITIČKE DISOCIJACIJE (Arenijus, 1887):

Svante Arrhenius (1859-1927)

KISELINA je supstanca koja u vodenom rastvoru kao katjone daje isključivo H^+-jone, npr:

$$HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

BAZA je supstanca koja u vodenom rastvoru kao anjone daje isključivo OH^--jone, npr:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Neutralizacija je reakcija između kiseline i baze u kojoj nastaju so i voda. Osim običnih (KNO_3, npr) postoje i kisele ($NaHCO_3$, npr) i bazne ($(CuOH)_2SO_4$, npr) soli.

ARENIJUSOVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Amfoliti su jedinjenja koja se ponašaju i kao kiseline i kao baze ($Al(OH)_3 = H_3AlO_3$, npr).

Klasifikacija oksida:

KISELI - anhidridi kiselina, grade ih nemetali (SO_3, NO_2 ...)

BAZNI - anhidridi baza, grade ih alkalni i zemnoalkalni metali (Na_2O, CaO...)

AMFOTERNI - anhidridi amfoternih hidroksida (H_2O, ZnO...)

NEUTRALNI - ne daju ni kiseline ni baze (NO, CO...)

Nedostaci:

- ne može da objasni NH_3 kao bazu;
- može se primeniti samo na vodene rastvore;
- ne uzima u obzir aktivnu ulogu vode;
- ne može da objasni amfoternost jedinjenja.

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA

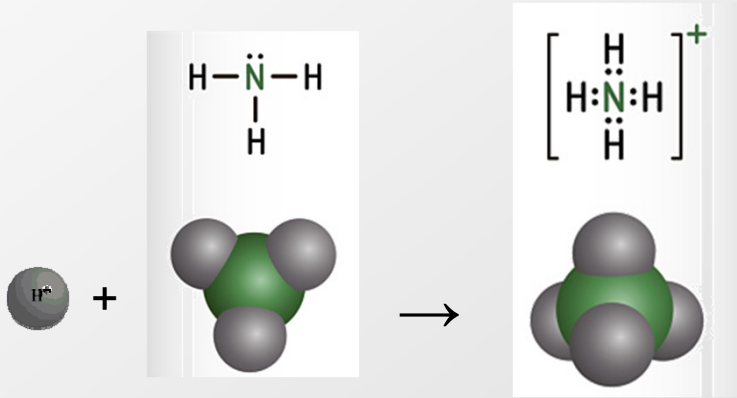
LUISOVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Gilbert Lewis (1875-1946)

Luis, 1923:

KISELINA je supstanca koja prima elektronski par, tj. ona je akceptor elektronskog para (mora imati manjak elektrona) – elektrofilna čestica, npr: Cu^{2+}

BAZA je supstanca koja daje elektronski par, tj. ona je donor elektronskog para (mora imati bar jedan slobodni elektronski par) – nukleofilna čestica, npr: NH_3



KISELINA BAZA

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Johannes Brønsted
(1879-1947)

Thomas Lowry
(1874-1936)

PROTOLITIČKA TEORIJA (Brenšted i Lori, 1923):

KISELINA je supstanca koja je donor protona (H^+-jona).

BAZA je supstanca koja je akceptor protona (H^+-jona).

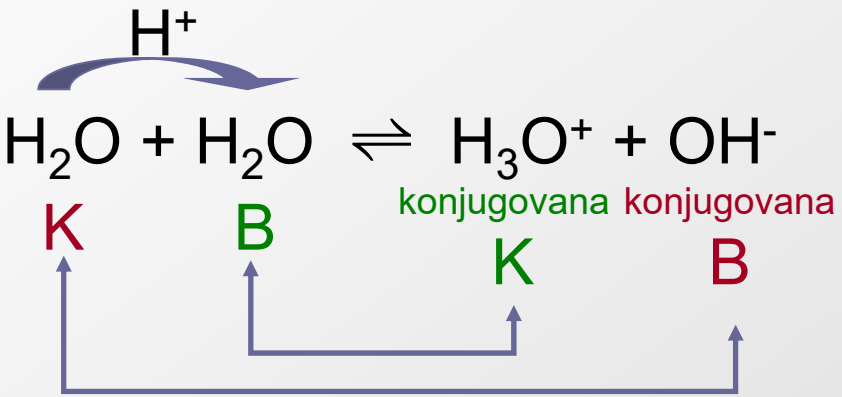
Protoliza je prelazak protona sa kiseline na bazu.

Prednosti protolitičke teorije:

- može se primeniti i na nevodene rastvore;
- voda ima aktivnu ulogu;
- objašnjava amfoternost.

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Autojonizacija vode:



Reakcijom između kiseline i baze, opet nastaju kiselina i baza, koje se nazivaju KONJUGOVANE:

- kiselina i njoj odgovarajuća baza čine konjugovani par
- ako je kiselina (baza) **jaka**, njena konjugovana baza (kiselina) biće **slaba**
- ravnoteža je uvek pomerena u pravcu slabije kiseline (baze)

*Voda je **amfolit** (slaba kiselina i slaba baza), pa je ravnoteža pomerena u levu stranu što znači da je voda slab elektrolit*

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Pod **jonizacijom kiselina i baza** podrazumeva se reakcija kiselina i baza sa vodom:

kiselina: $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

K B konjugovana K konjugovana B

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]} \approx 10^3$$

$$pK_a = -\log K_a \approx -3$$

baza: $H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

K B konjugovana K konjugovana B

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_b = -\log K_b \approx 5$$

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Konstante jonizacije kiselina i baza kreću se u opsegu 10^{10} - 10^{-20}:

vrlo jake: $K \geq 10^{3}$
jake: $\mathbf{10^{-2}} < K < 10^{3}$
slabe: $10^{-7} < K < \mathbf{10^{-2}}$
vrlo slabe: $K \leq 10^{-7}$

Priručnik, T8

Primeri:

- jake kiseline: HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 ...
- jake baze: NaOH, LiOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$
- slabe kiseline: CH_3COOH, HClO, HNO_2, HCN, H_2S, H_3PO_4 ...
- slabe baze: NH_3, ...

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Eksperimentalna mera jačine kiselina i baza je vrednost **pH** (**pOH**)

$$pH = -\log [H_3O^+] \qquad pOH = -\log [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \qquad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

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

NEUTRALNI RASTVORI

pH = 7,00

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

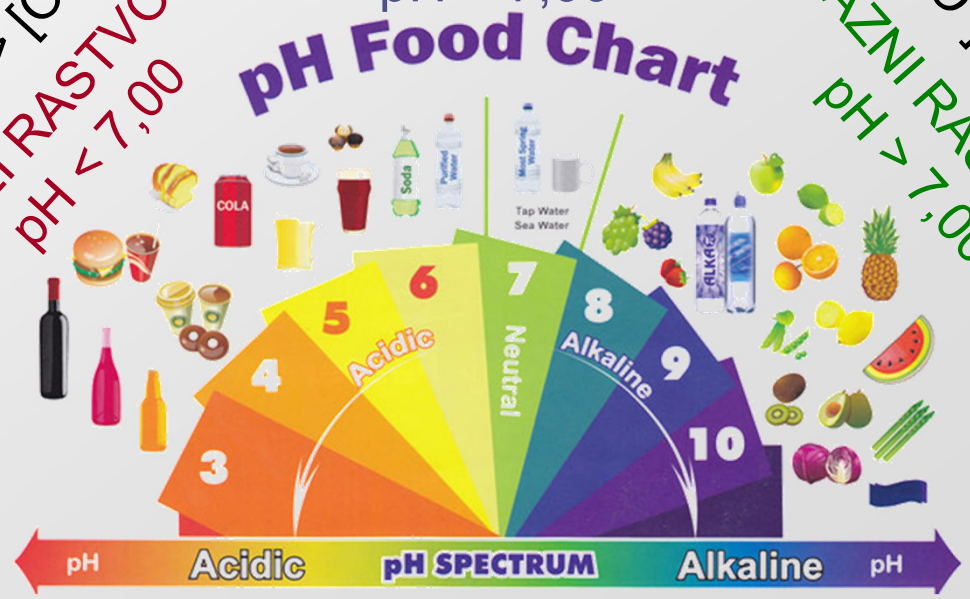
KISELI RASTVORI

pH < 7,00

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

BAZNI RASTVORI

pH > 7,00



BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Veza između **pH** i **pOH**:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_c = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

JONSKI PROIZVOD VODE

t = 25 °C: $\boldsymbol{K_w = 1{,}00 \cdot 10^{-14}}$ mol^2 dm^{-6}

t = 80 °C: $K_w = 25{,}1 \cdot 10^{-14}$ mol^2 dm^{-6}

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

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

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

$$\underbrace{-\log(1{,}00 \cdot 10^{-14})}_{14{,}00} = \underbrace{-\log[H_3O^+]}_{pH} \underbrace{-\log[OH^-]}_{pOH}$$

14,00 = pH + pOH ⟶ **pH + pOH = 14**

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Veza između konstante jonizacije (*K*) i stepena jonizacije (α):

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]}$$

$[H_3O^+] = \nu \cdot c(HCl) \cdot \alpha = c(HCl) \cdot \alpha = c \cdot \alpha$

$[Cl^-] = \nu \cdot c(HCl) \cdot \alpha = c(HCl) \cdot \alpha = c \cdot \alpha$

$[HCl] = c(HCl) - c(HCl) \cdot \alpha = c(HCl) \cdot (1-\alpha) = c \cdot (1-\alpha)$

$$K_a = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1-\alpha)}$$

$$\boxed{K_a = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha}}$$

za $\alpha < 0{,}02$ (2%): $K_a = c \cdot \alpha^2$

Po analogiji, isto važi i za baze: $\boxed{K_b = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha}}$

za $\alpha < 0{,}02$ (2%): $K_b = c \cdot \alpha^2$

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Jonizacija poliprotonskih (višebaznih) kiselina na primeru fosforne kiseline:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$$

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Kako promena vrednosti pH utiče na ravnotežu koja postoji u rastvoru slabe kiseline ili baze?

jonizacija slabe kiseline: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

dodatak kiseline $\Rightarrow \downarrow pH \Rightarrow \uparrow[H_3O^+]$: po Le Šatelijeovom principu sistem mora da odgovori na to povećanje koncentracije H_3O^+-jona te da ih utroši odigravajući **povratnu** reakciju što znači da se ravnoteža se pomera u **levo**

dodatak baze $\Rightarrow \uparrow pH \Rightarrow \uparrow[OH^-] \Rightarrow \downarrow[H_3O^+]$: po Le Šatelijeovom principu sistem mora da odgovori na to smanjenje koncentracije H_3O^+-jona te da ga nadoknadi odigravajući **direktnu** reakciju što znači da se ravnoteža se pomera u **desno**

jonizacija slabe baze: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

dodatak kiseline $\Rightarrow \downarrow pH \Rightarrow \uparrow[H_3O^+] \Rightarrow \downarrow[OH^-]$: ravnoteža u **desno**

dodatak baze $\Rightarrow \uparrow pH \Rightarrow \uparrow[OH^-]$: ravnoteža u **levo**

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Kako dodatak soli koja sadrži istoimeni jon utiče na ravnotežu koja postoji u rastvoru slabe kiseline ili baze?

jonizacija slabe kiseline: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

dodatak $NaCH_3COO$: $NaCH_3COO \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

dodatak soli $\Rightarrow \uparrow[CH_3COO^-]$: ravnoteža u **levo** $\Rightarrow$

$\Rightarrow [H_3O^+]\downarrow \Rightarrow pH\uparrow$

jonizacija slabe baze: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

dodatak NH_4Cl: $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

dodatak soli $\Rightarrow \uparrow[NH_4^+]$: ravnoteža u **levo** $\Rightarrow$

$\Rightarrow [OH^-]\downarrow \Rightarrow pH\downarrow$

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Pravilo: jača kiselina (baza) istiskuje slabiju kiselinu (bazu) iz njene soli

kiselina i so: $HCl + NaCH_3COO \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

$NaCH_3COO \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$

baza i so: $NaOH + NH_4Cl \rightarrow NH_3(g) + H_2O + NaCl$

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Konstante jonizacije konjugovanog para:

$$\underset{\text{konj. B}}{Cl^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{K}}{HCl} + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HCl][OH^-]}{[Cl^-]} = \frac{[HCl][OH^-]}{[Cl^-]}\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} \approx \frac{1{,}00\cdot 10^{-14}}{10^3} \approx 10^{-17}$$

$$\underset{\text{konj. K}}{NH_4^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{B}}{NH_3} + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}\frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}00\cdot 10^{-14}}{1{,}8\cdot 10^{-5}} = 5{,}55\cdot 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

što je kiselina (baza) jača,
njena konjugovana baza (kiselina)
biće slabija i obrnuto

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA

BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

NEUTRALIZACIJA

Arenijus: Neutralizacija je reakcija između kiseline i baze u kojoj nastaju so i voda:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Protolitička: Neutralizacija je reakcija između H_3O^+ i OH^--jona:

$$\mathbf{H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)} \qquad \Delta_n H^\ominus = -56{,}0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$[NaOH(H_2O)_5] + H_2O \rightarrow [Na(H_2O)_6]^+ + OH^-$$

$$NaCl + 6H_2O \rightarrow [Na(H_2O)_6]^+ + Cl^-$$

$$H_3O^+ + \cancel{Cl^-} + \cancel{[Na(H_2O)_6]^+} + OH^- - 7H_2O \rightarrow \cancel{[Na(H_2O)_6]^+} + \cancel{Cl^-} + H_2O - 6H_2O$$

HIDROLIZA

Vodeni rastvori soli mogu, ali **ne moraju** imati neutralnu reakciju što zavisi od **hidrolize** – reakcija jona sa vodom

SOLI JAKIH KISELINA I JAKIH BAZA NE HIDROLIZUJU: **pH ≈ 7**
SOLI JAKIH KISELINA I SLABIH BAZA: **pH < 7**
SOLI JAKIH BAZA I SLABIH KISELINA: **pH > 7**
SOLI SLABIH KISELINA I SLABIH BAZA, **pH = ?**

Da bi jon hidrolizovao vrednost *K* mora da bude veća od 10^{-12}.

Kako proceniti da li je reakcija soli kisela, bazna ili neutralna?

- napisati disocijaciju soli u vodi (rastvaranje)
- napisati reakciju katjona sa vodom (hidroliza) i izračunati K_h
- napisati reakciju anjona sa vodom (hidroliza) i izračunati K_h
- uporediti konstante hidroliza

HIDROLIZA

SO JAKE KISELINE I JAKE BAZE

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$[Na(H_2O)_6]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Na(H_2O)_5(OH)] + H_3O^+ \qquad K_a = 1{,}7\cdot 10^{-15}$$

$$Cl^- + H_2O \rightleftharpoons HCl + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00\cdot 10^{-14}}{10^3} \approx 10^{-17}$$

$$\left.\begin{array}{l} K_a < 10^{-12} \Rightarrow Na^+\text{-jon ne hidrolizuje} \\ K_b < 10^{-12} \Rightarrow Cl^-\text{-jon ne hidrolizuje} \end{array}\right\} \text{NaCl ne hidrolizuje}$$

$$\Downarrow$$

pH≈7

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA
BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA
HIDROLIZA

SO JAKE KISELINE I SLABE BAZE

$$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Cl^--jon ne hidrolizuje

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$\Downarrow$$

pH<7

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$$

SO SLABE KISELINE I JAKE BAZE

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{H_2O} 2Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Na^+-jon ne hidrolizuje

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$\Downarrow$$

pH>7

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{4{,}8 \cdot 10^{-11}} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA ELEKTROLITA
BRENŠTED-LORIJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA
HIDROLIZA

SO SLABE KISELINE I SLABE BAZE

$$ZnSO_3 \xrightarrow{H_2O} Zn^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq)$$

$$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_5(OH)]^{+} + H_3O^{+} \qquad K_a = 1{,}5\cdot 10^{-7}$$

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^{-} + OH^{-} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0\cdot 10^{-14}}{1{,}0\cdot 10^{-7}} = 1{,}0\cdot 10^{-7}$$

$$K_a > K_b \Rightarrow \mathbf{pH<7}$$

HIDROLIZA

Ispitno pitanje:

Poređati po opadajućoj vrednosti pH rastvore sledećih soli:
a) aluminijum-nitrat,
b) natrijum-acetat i
c) kalijum-sulfat.

Odgovor obrazložiti pomoću protolitičkih reakcija odgovarajućih jona prisutnih u rastvorima ovih soli.

HIDROLIZA

KISELE SOLI

$$NaHS \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + HS^-(aq)$$

Hidroliza:

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a,1}} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}3 \cdot 10^{-7}} = 7{,}7 \cdot 10^{-8}$$

Jonizacija:

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$$

$$K_a = K_{a,2} = 7{,}1 \cdot 10^{-15}$$

$K_a < K_b \Rightarrow$ **pH > 7**

HIDROLIZA

Hidroliza je često nepoželjna, a suzbija se primenom Le Šatelijeovog principa:

- hlađenjem – hidroliza je reakcija suprotna reakciji neutralizacije pa je samim tim endotermna te će se hlađenjem ravnoteža pomeriti ulevo
- dodatkom kiseline ili baze:

Hidroliza katjona: $[Cu(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Cu(OH)(H_2O)_5]^{+} + H_3O^{+}$

može se suzbiti dodatkom kiseline

Hidroliza anjona: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{-} + OH^{-}$

može se suzbiti dodatkom baze

*Suzbijanjem hidrolize stepen hidrolize, **h**, opada.*

$$K_h = \frac{c \cdot h^2}{1 - h}$$

Za $h < 0{,}02$ (2 %): $K_h = c \cdot h^2$

HIDROLIZA

Hidroliza može biti i potpuna što se događa u dva slučaja:

- hidroliza jedinjenja sa kovalentnom polarnom vezom jer jednom raskinuta kovalentna veza ne može se ponovo sastaviti

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_2PHO_3 + 3HCl$$

- hidroliza soli veoma slabih baza i kiselina uz uslov da kao proizvod nastane ili gas ili talog

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3(s) + 3H_2S(g)$$

$$\left.\begin{array}{l} [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2O \rightarrow [Al(OH)_3(H_2O)_3](s) + 3H_3O^+ \quad /\cdot 2 \\ S^{2-} + 2H_2O \rightarrow H_2S(g) + 2OH^- \quad /\cdot 3 \end{array}\right\} +$$

AMFOTERNOST

Amfoterni hidroksidi se ne mogu predstaviti nekom određenom formulom pa se obično prikazuju formulom **$M(OH)_x \cdot yH_2O$**,koja ukazuje na njihovu gelastu prirodu, ili jednostavnije **$[M(OH)_x(H_2O)_y]$**. Spadaju u amfolite te se njihovo ponašanje može opisati pomoću protolitičkih reakcija:

$$[Zn(OH)_2(H_2O)_4](s) + 2H_3O^+ \overset{2H^+}{\rightleftharpoons} [Zn(H_2O)_6]^{2+} + 2H_2O$$

$$[Zn(OH)_2(H_2O)_4](s) + 2OH^- \overset{2H^+}{\rightleftharpoons} [Zn(OH)_4(H_2O)_2]^{2-} + 2H_2O$$

Veliki broj amfoternih hidroksida ćemo upoznati kroz Hemiju elemenata

INDIKATORI

Indikatori su slabe organske kiseline (**HIn**) ili baze (**In**) koje imaju svojstvo da su im molekulski i jonski oblik različite boje

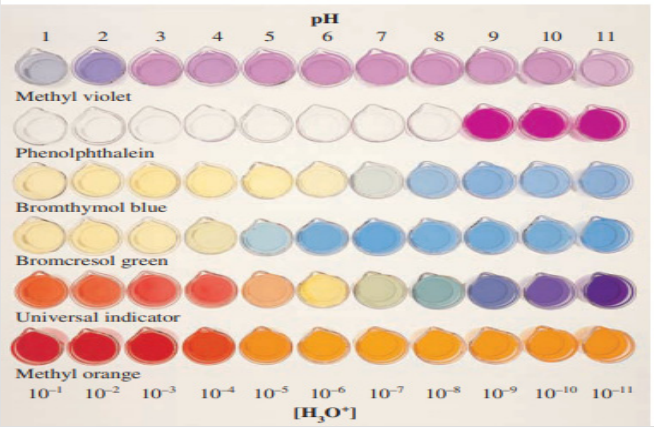
Indikatori se pripremaju kao veoma razblaženi vodeni ili etanolski rastvori, a koristi se **SAMO PAR KAPI** takvog rastvora

Indikator kao kiselina:

$$\underset{\substack{\textbf{K}\\ \text{BOJA 1}}}{HIn} + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + \underset{\substack{\textbf{B}\\ \text{BOJA 2}}}{In^-}$$

Indikator kao baza:

$$\underset{\substack{\textbf{B}\\ \text{BOJA 1}}}{In} + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\textbf{K}\\ \text{BOJA 2}}}{HIn^+} + OH^-$$



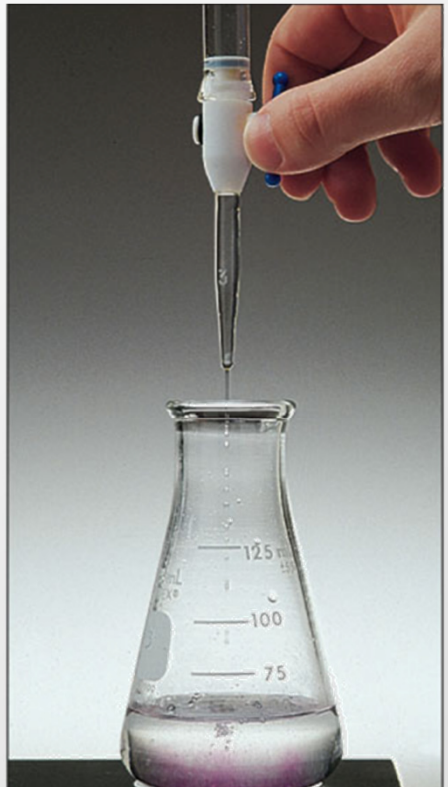
Priručnik, T7

TITRACIJA

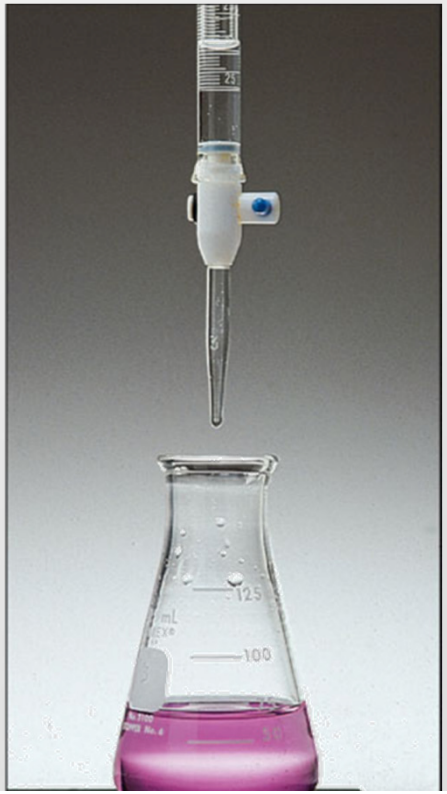
Titracija je volumetrijska (meri se zapremina) metoda koja se koristi za određivanje nepoznate koncentracije kiseline ili baze:

Bireta sa rastvorom baze poznate koncentracije

Erlenmajer sa rastvorom kiseline i indikatorom



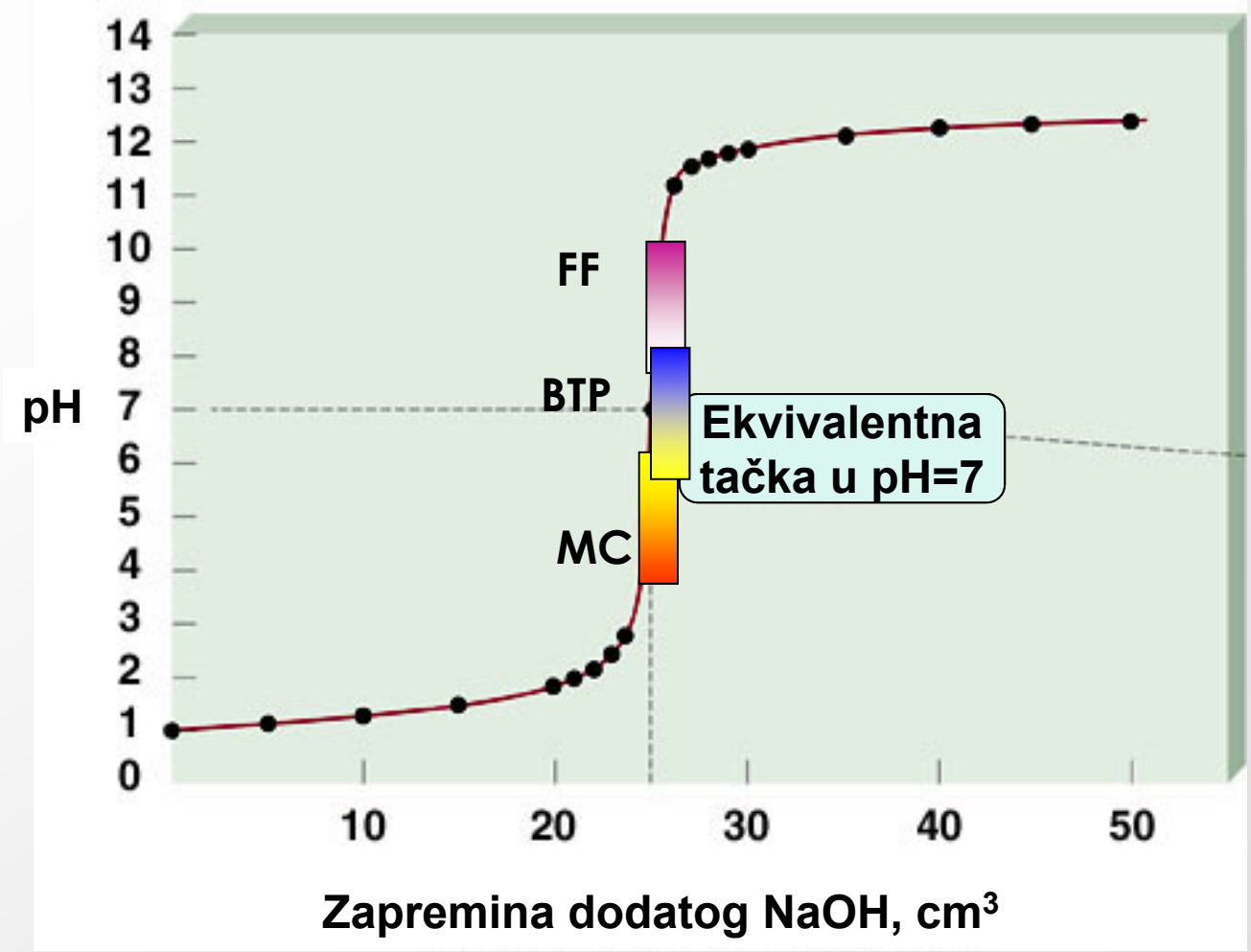
Rastvor baze se postepeno dodaje rastvoru kiseline uz mešanje



Postignuta završna tačka titracije – promena boje indikatora

TITRACIJA

Titracija jake kiseline jakom bazom:

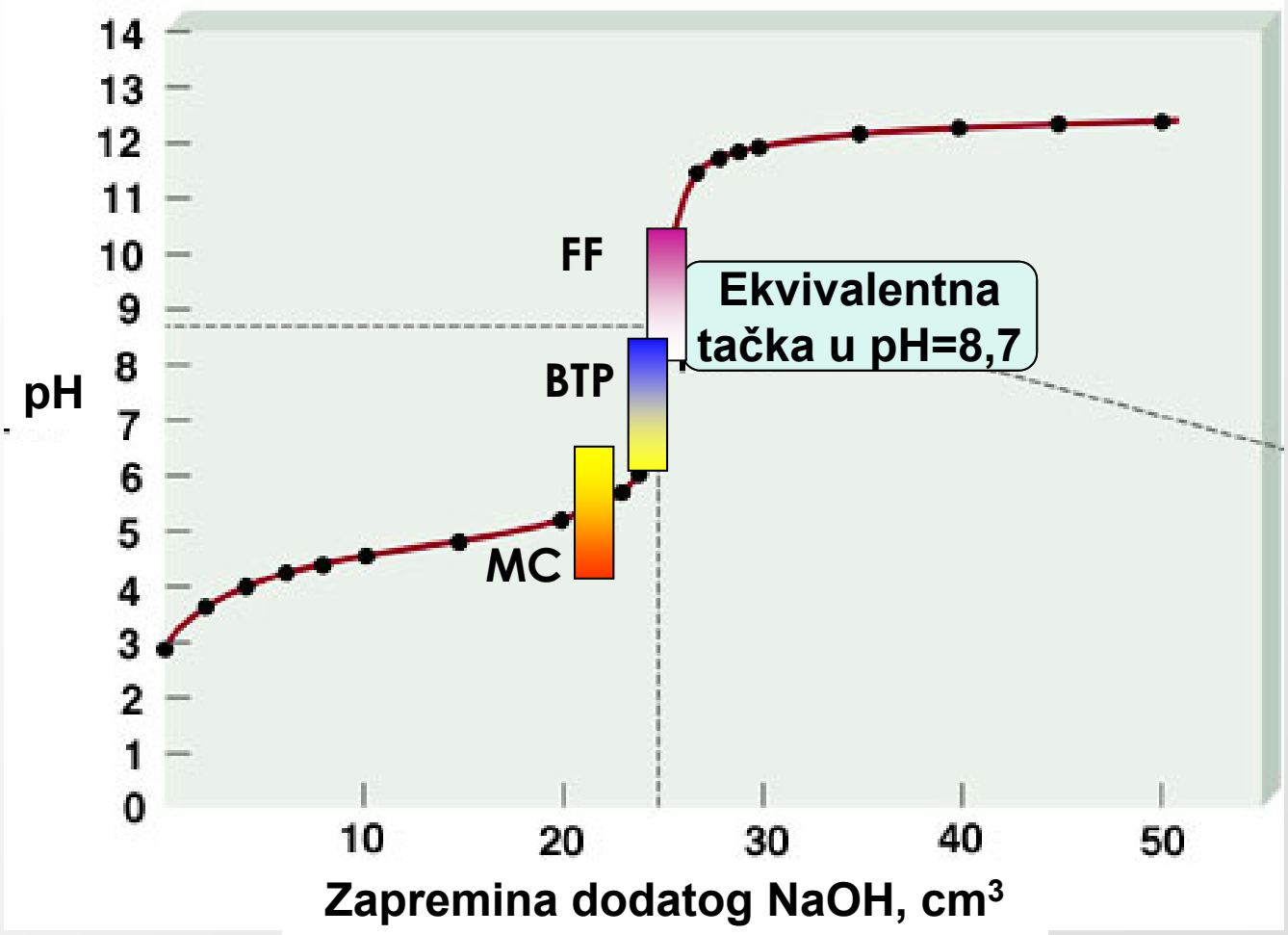


Mogu se koristiti sledeći indikatori:

- Metil-crveno (MC): 4,4 – 6,2
- Bromtimol-plavo (BTP): 6,0 – 7,6
- Fenolftalein (FF): 8,2 – 9,8

TITRACIJA

Titracija slabe kiseline jakom bazom:

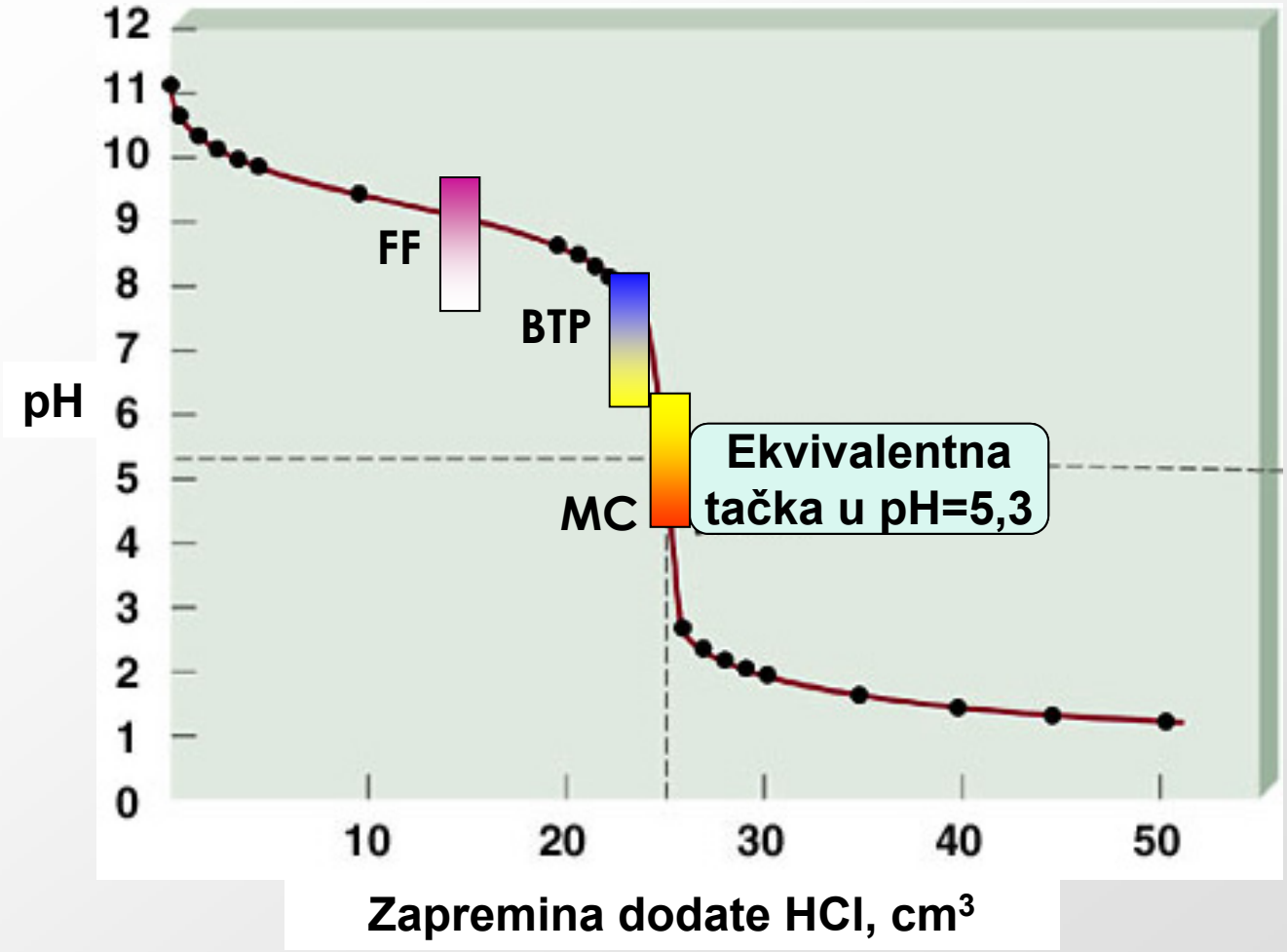


Mogu se koristiti sledeći indikatori:

- ~~Metil-crveno (MC): 4,4 – 6,2~~
- Bromtimol-plavo (BTP): 6,0 – 7,6
- Fenolftalein (FF): 8,2 – 9,8

TITRACIJA

Titracija slabe baze jakom kiselinom:

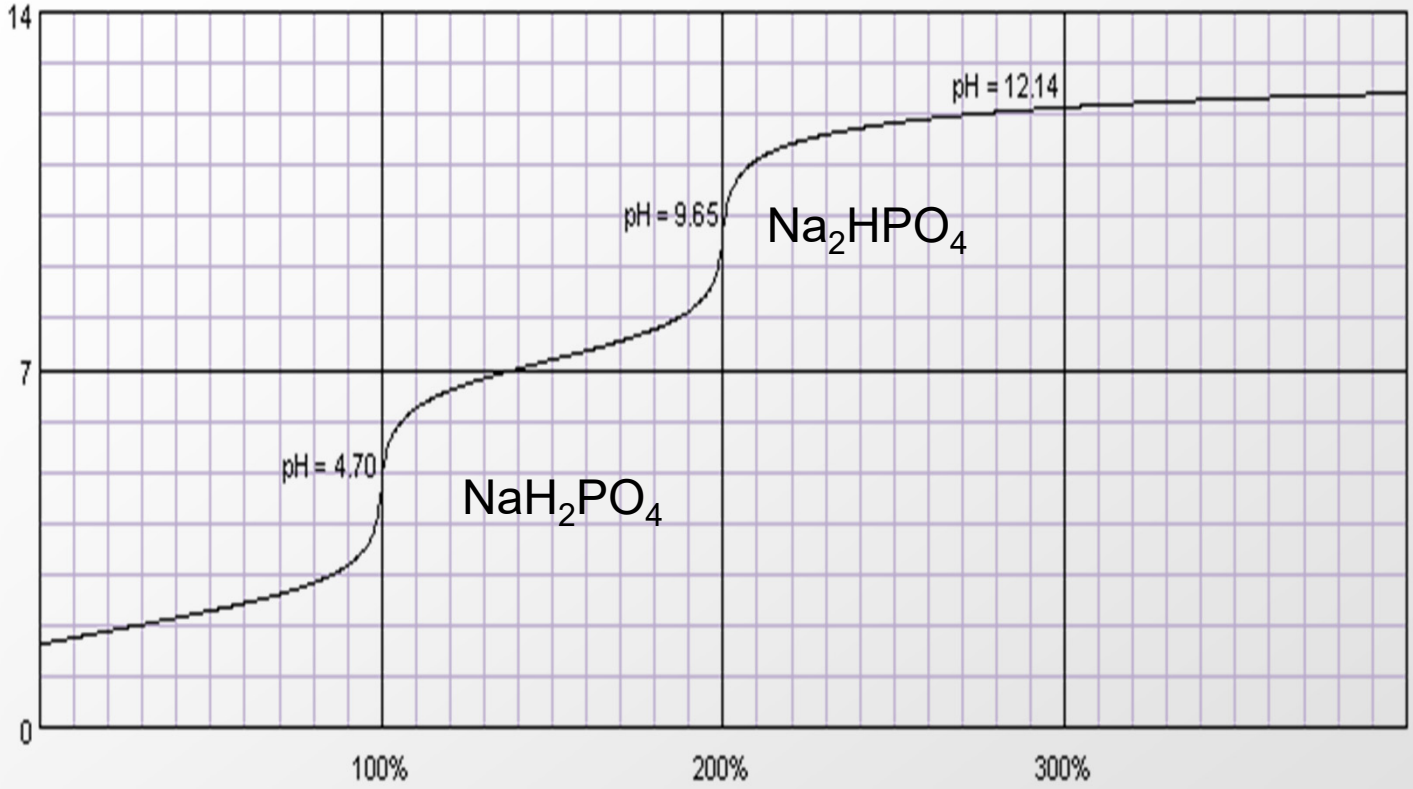


Mogu se koristiti sledeći indikatori:

- Metil-crveno (MC): 4,4 – 6,2
- ~~Bromtimol-plavo (BTP): 6,0 – 7,6~~
- ~~Fenolftalein (FF): 8,2 – 9,8~~

TITRACIJA

Titracija fosforne kiseline natrijum-hidroksidom:

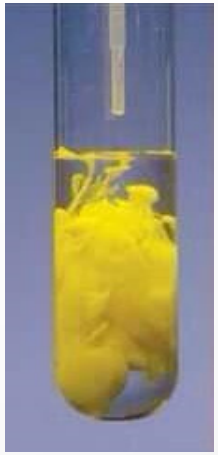


H_3PO_4 se titriše samo do prvog ili drugog prevoja jer je PO_4^{3-} isuviše jaka baza

Uslov da se oba stupnja kod diprotonskih kiselina mogu titrisati je da se $K_{a,1}$ i $K_{a,2}$ razlikuju 10^5 puta zbog čega kod H_2SO_4 postoji samo jedna završna tačka ($K_{a,1}=10^3$, a $K_{a,2}=1{,}2\cdot10^{-2}$)

RAVNOTEŽA U ZASIĆENIM RASTVORIMA SLABO RASTVORLJIVIH ELEKTROLITA

„TALOZI”



Ova ravnoteža spada u HETEROGENE u kojima postoje dve faze i to **ČVRSTO-TEČNO**. Postoje još i heterogene ravnoteže čvrsto-gasovito, tečno-gasovito, kao i ravnoteža između dve tečnosti koje se ne mešaju.

Pri rastvaranju elektrolita postoje dve mogućnosti:

- dobro rastvorljiv elektrolit: $NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$

Ovakav elektrolit je dobro disosovan te su koncentracije jona velike.

- slabo rastvorljiv elektrolit: $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$

Ovakav elektrolit je praktično nerastvoran te su koncentracije jona male.

RAVNOTEŽA U ZASIĆENIM RASTVORIMA SLABO RASTVORLJIVIH ELEKTROLITA

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad K = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = \boldsymbol{K_s} = 1{,}8\cdot10^{-10}$

Uspostavlja se ravnoteža između taloga i jona u rastvoru, a konstanta te ravnoteže se naziva **PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI**.

Mogu se naći i oznake: ***P***, $\boldsymbol{K_{sp}}$, $\boldsymbol{L_p}$, $\boldsymbol{S_p}$, ***ПР***

Vrednosti su u opsegu: $10^{-60} < K_s < 10^{-4}$ (**Priručnik, T12**)

Izraz za proizvod rastvorljivosti zavisi od stehiometrije jedinjenja:

$$Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

$$K_s = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}] = 1{,}3\cdot10^{-20}$$

RAVNOTEŽA U ZASIĆENIM RASTVORIMA SLABO RASTVORLJIVIH ELEKTROLITA

Određivanje rastvorljivosti slabo rastvorljivog elektrolita:

- $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ $K_s = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 1{,}8\cdot10^{-10}$

$$s = [Ag^+] = [Cl^-] = x \Rightarrow K_s = x\cdot x = x^2 \Rightarrow$$

$$x = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}8\cdot10^{-10}} = 1{,}34\cdot10^{-5}\,\text{mol dm}^{-3} = s$$

- $Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

$$K_s = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}] = 1{,}3\cdot10^{-20}$$

$$s = x \Rightarrow [PO_4^{3-}] = x$$

$$[Ag^+] = 3x \Rightarrow K_s = (3x)^3\cdot x = 27x^4 \Rightarrow$$

$$x = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1{,}3\cdot10^{-20}}{27}} = 8{,}98\cdot10^{-6}\,\text{mol dm}^{-3} = s$$

RAVNOTEŽA U ZASIĆENIM RASTVORIMA SLABO RASTVORLJIVIH ELEKTROLITA

Poređenje rastvorljivosti različitih slabo rastvorljivih elektrolita

- kod elektrolita istog tipa (npr: 1:1 ili 1:2 ili 2:1 itd) poređenje se može izvršiti samo na osnovu proizvoda rastvorljivosti:

$K_s(AgCl) = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 1{,}8\cdot10^{-10}$

$K_s(AgBr) = [Ag^+]\cdot[Br^-] = 3{,}3\cdot10^{-13}$ $\qquad K_s\downarrow \Rightarrow s\downarrow$

$K_s(AgI) = [Ag^+]\cdot[I^-] = 1{,}5\cdot10^{-16}$

- kod elektrolita različitog tipa poređenje se ne može izvršiti na osnovu proizvoda rastvorljivosti već se mora izračunati rastvorljivost:

$K_s(AgCl) = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 1{,}8\cdot10^{-10} \Rightarrow s = 1{,}3\cdot10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$

$K_s(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 9{,}0\cdot10^{-12} \Rightarrow s = 6{,}5\cdot10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$

u ovom slučaju: $K_s\downarrow \Rightarrow s\uparrow$

RAVNOTEŽA U ZASIĆENIM RASTVORIMA SLABO RASTVORLJIVIH ELEKTROLITA

Procena da li će doći do taloženja slabo rastvorljivog elektrolita

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

?

$[Ag^+]_{AgNO3} \cdot [Cl^-]_{NaCl} < K_s(AgCl)$ NEMA TALOŽENJA

$[Ag^+]_{AgNO3} \cdot [Cl^-]_{NaCl} \geq K_s(AgCl)$ DOLAZI DO TALOŽENJA

Procena koji će se slabo rastvorljivi elektrolit prvi staložiti

U rastvor koji sadrži jone Cl^- i I^- dodajemo Ag^+-jone:

$K_s(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$

$K_s(AgI) = [Ag^+] \cdot [I^-] = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$ $\Rightarrow$ $K_s(AgCl)$ i $K_s(AgI)$ se dosta razlikuju i to tako da je AgI manje rastvoran od AgCl te će se on pre istaložiti pri postepenom dodavanju Ag^+-jona

RAVNOTEŽA U ZASIĆENIM RASTVORIMA SLABO RASTVORLJIVIH ELEKTROLITA

Pomeranje ravnoteže

- $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

  $\uparrow[Ag^+]$ ili $\uparrow[Cl^-]$: ravnoteža se pomera u levo (stvara se talog, $s\downarrow$)

  $\downarrow[Ag^+]$ ili $\downarrow[Cl^-]$: ravnoteža se pomera u desno (rastvara se talog, $s\uparrow$)

- $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$

  $\uparrow[Ag^+]$: ravnoteža se pomera u levo (stvara se talog)

  $\uparrow[I^-]$: ravnoteža bi trebalo da se pomera u levo i da se talog stvara, ali talog se rastvara:

  $$AgI(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons [AgI_2]^-(aq)$$

  jer se stvara kompleks te se $[I^-]$ u stvari smanjuje

RAVNOTEŽA U ZASIĆENIM RASTVORIMA SLABO RASTVORLJIVIH ELEKTROLITA

Pomeranje ravnoteže

- $Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

  ↑$[Zn^{2+}]$: ravnoteža se pomera u levo (stvara se talog)

  ↑$[OH^-]$: ravnoteža bi trebalo da se pomera u levo i da se talog stvara, ali talog se rastvara:

  $$Zn(OH)_2(s) + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

  jer se stvara kompleks usled amfoternosti hidroksida te se $[OH^-]$ u stvari smanjuje

- $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

  dodatak HCl: $CO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$

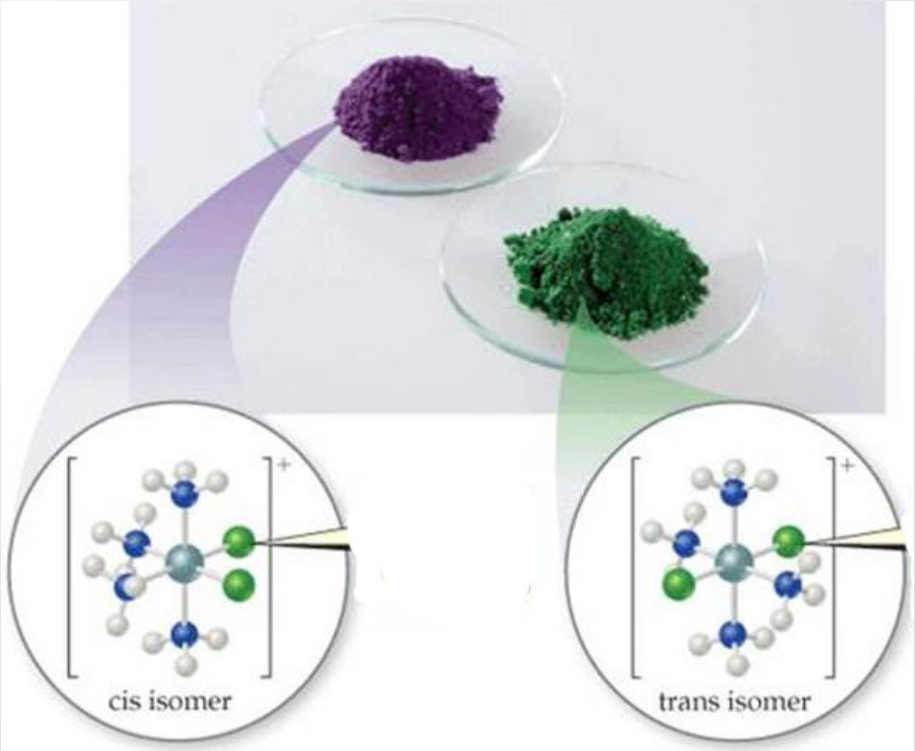
  smanjuje $[CO_3^{2-}]$ pa se talog rastvara:

  $$CaCO_3(s) + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2(g)$$

KOORDINACIONA (KOMPLEKSNA) JEDINJENJA

- Prva ideja o novom tipu jedinjenja se javila kada je uočeno da se mogu dobiti tri jedinjenja iste empirijske formule, $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ (vrsta amonijakata), a koja su se razlikovala po boji i po još nekim osobinama
- Nije se znalo ni kako je voda vezana u kristalohidratima

Alfred Werner
(1866 - 1919)



KOORDINACIONA (KOMPLEKSNA) JEDINJENJA

Nazivi: jedinjenja drugog (višeg) reda, koordinaciona jedinjenja (zbog postojanja koordinativne veze), kompleksna jedinjenja (nastaju spajanjem prostih jedinjenja ili jona), kompleksi, kompleksne soli

prepoznaju se po srednjim zagradama

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3$$

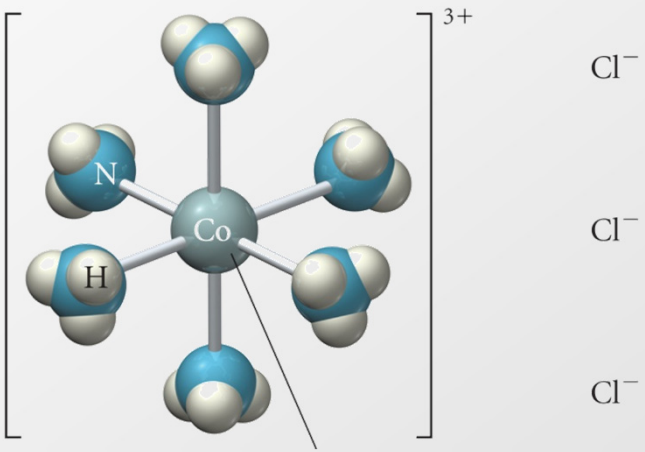
spoljašnja sfera kompleksa

centralni jon ili atom **graditelj kompleksa**

ligandi

koordinacioni broj

unutrašnja sfera kompleksa



Cl^-

Cl^-

Cl^-

u rastvoru

UNUTRAŠNJA I SPOLJAŠNJA SFERA

Unutrašnja sfera je kompleks, a može biti:

kompleksni katjon: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$...

kompleksni anjon: $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ...

unutrašnji kompleks, unutrašnja kompleksna so:
$[CoCl_3(NH_3)_3]^0$, $[Fe(CO)_6]^0$ ...

U spoljašnjoj sferi mogu postojati bilo koji joni, pod uslovom da je koordinaciono jedinjenje u celini **elektroneutralno**.

Hemijska veza između kompleksnog jona i jona iz spoljašnje sfere je JONSKA te se na kompleksna jedinjenja gleda kao na soli što znači da mogu da disosuju:

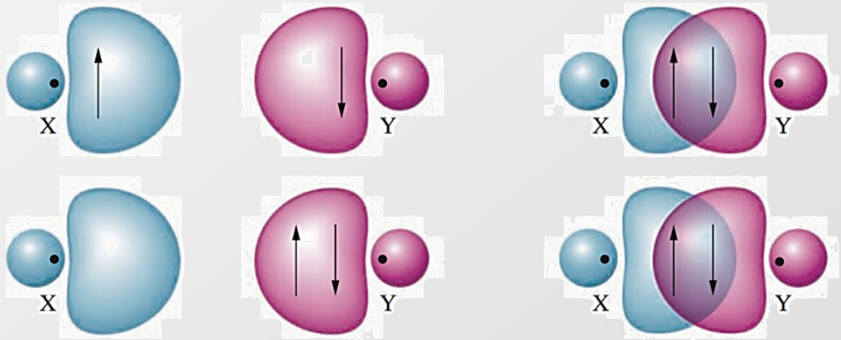
$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

GRADITELJ KOMPLEKSA

Graditelji kompleksa su joni metala i to najčešće d-elemenata, a ređe glavnih grupa (kao što su Be^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}), a mogu se nalaziti u različitim oksidacionim stanjima.

Centralni atom (graditelj kompleksa) je uvek kiselina Luisovog tipa, tj. mora imati prazne orbitale.

obična kovalentna veza



koordinativna kovalentna veza

LIGANDI

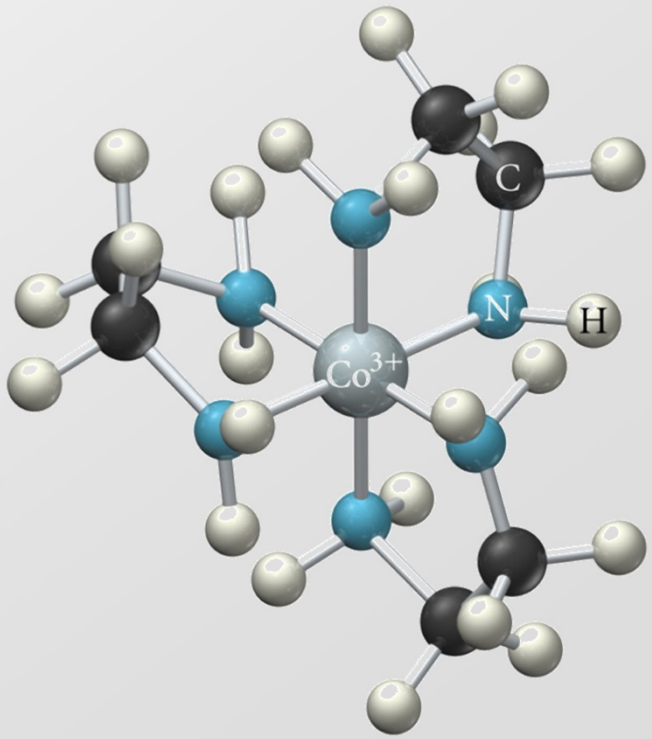
Ligand je uvek baza Luisovog tipa, tj. mora imati bar jedan slobodan elektronski par. Mogu biti:

negativni: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, CN^-, SCN^-, CO_3^{2-}, NO_2^-...

neutralni: H_2O, NH_3, CO, NO, organski amini…

pozitivni (retki): NO^+

Po broju slobodnih elektronskih parova, tj. koordinativnih veza koje grade, ligandi mogu biti monodentatni i polidentatni (bi, tri, tetra). Polidentatni se mogu koordinirati za isti centralni jon gradeći prstenove – helatni ligandi, ili za dva centralna jona – mostovni ligandi.



$[Co(en)_3]^{3+}$

KOORDINACIONI BROJ

Koordinacioni broj (KB) je broj koordinativnih veza između liganada i centralnog atoma (graditelja kompleksa).

KB se kreću od 2 do 9 s tim da su češći parni (2, 4, 6) nego neparni (3, 5, 7, 9). Od parnih najčešći je 6, a od neparnih 5. 9 je maksimalan broj jer nema više mesta oko centralnog jona.

Koliki će zaista KB biti zavisi od:

- veličine centralnog atoma: veći centralni jon - veći KB.
- veličine liganda: veći ligand - manji KB.
- naelektrisanje liganda: neutralni ligand - veći KB, a naelektrisani ligandi - manji KB zbog odbijanja između liganada.

KOORDINACIONA (KOMPLEKSNA) JEDINJENJA

NOMENKLATURA KOMPLEKSA

kompleksni jon je katjon

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

kompleksni jon je anjon

$Na_2[Co(OH)_4]$

KATJON-ANJON

_____-hlorid natrijum-_____

KOORDINACIONI BROJ

heksa_____-hlorid natrijum-tetra_____

LIGAND

heksaammin_____-hlorid natrijum-tetrahidroksido_____

CENTRALNI JON NA SRPSKOM

CENTRALNI JON NA LATINSKOM
(latinska osnova + AT)

heksaamminkobalt____-hlorid natrijum-tetrahidroksidokobaltat____

OKSIDACIONI BROJ GRADITELJA KOMPLEKSA

heksaamminkobalt(III)-hlorid **natrijum-tetrahidroksidokobaltat(II)**

NOMENKLATURA KOMPLEKSA

Kod neutralnih kompleksa naziv se daje kao u slučaju kada je kompleksni jon katjon, ali bez dela koji se odnosi na anjon: **$[CoCl_3(NH_3)_3]$** ima tako naziv **triammintrihloridokobalt(III)**

U slučaju većeg broja liganada u formuli se uvek prvo pišu negativni pa neutralni pa pozitivni ligandi dok se u nazivu navode po abecednom redu

neutralni ligandi:		negativni ligandi:			
H_2O	akva	Cl^-	hlorido	F^-	fluorido
NH_3	ammin	Br^-	bromido	I^-	jodido
CO	karbonil	OH^-	hidroksido	CN^-	cijanido
pozitivni ligand:		SCN^-	tiocijanato	CNO^-	cijanato
NO^+	nitrozil	SO_4^{2-}	sulfato	$S_2O_3^{2-}$	tiosulfato

NOMENKLATURA KOMPLEKSA

Koordinacioni broj: di, tri, tetra, penta, heksa, hepta, okta, nona

Graditelji kompleksa:

Ag -	argentat
Au -	aurat
Co -	kobaltat
Cu -	kuprat
Ni -	nikelat
Zn -	cinkat
Fe -	ferat
Al -	aluminat
Cr -	hromat
Pb -	plumbat
Sb -	stibat (antimonat)
Hg -	hidrargirat (merkurat)
Sn -	stanat ...

NOMENKLATURA KOMPLEKSA

Primeri - dati nazive:

$[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$

$K_2[NiCl_4]$

$[Fe(H_2O)_6]_2(CO_3)_3$

$(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$

$[Ni(CO)_4]$

Primeri - prikazati formulom:

natrijum-trihloridostanat(II)

kalijum-heksatiocijanatomanganat(II)

kalcijum-disulfidohidrargirat(II)

tetraammindibromidohrom(III)-sulfat-dekahidrat

RAVNOTEŽE

- Kompleksi u vodenim rastvorima nastaju mehanizmom izmene liganada kroz niz ravnotežnih reakcija od kojih svaka ima svoju konstantu (analogno poliprotonskim kiselinama):

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \qquad K_1 = 4{,}7 \cdot 10^2$$

$$[Ni(NH_3)(H_2O)_6]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \qquad K_2 = 1{,}3 \cdot 10^2$$

$$[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+} + H_2O \qquad K_3 = 4{,}0 \cdot 10^1$$

$$[Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + H_2O \qquad K_4 = 1{,}2 \cdot 10^1$$

$$[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + H_2O \qquad K_5 = 4{,}3$$

$$[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+} + H_2O \qquad K_6 = 7{,}6 \cdot 10^{-1}$$

$$\mathbf{[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O}$$

$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 = 1{,}0 \cdot 10^8 = \boldsymbol{K_{st}}$ - konstanta stabilnosti **(nastajanja)** kompleksnog jona (u **Priručniku**, **T14** K_{st} su prikazane kao logK_{st} iz praktičnih razloga)

RAVNOTEŽE

- Nastanak kompleksa:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

$$K_{st} = \frac{[[Ni(NH_3)_6]^{2+}]}{[[Ni(H_2O)_6]^{2+}] \cdot [NH_3]^6}$$

- Razlaganje (jonizacija) kompleksa:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3$$

K_{nst} - konstanta nestabilnosti kompleksnog jona

$$K_{nst} = \frac{[[Ni(H_2O)_6]^{2+}] \cdot [NH_3]^6}{[[Ni(NH_3)_6]^{2+}]} = \frac{1}{K_{st}}$$

ili uprošćeno: $[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3$

- Zaključak: disocijacija $[Ni(NH_3)_6]SO_4 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$
  jonizacija $[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3$

POREĐENJE STABILNOSTI

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3$$

$$K_{nst} = \frac{1}{K_{st}} = \frac{1}{10^{\log K_6}} = \frac{1}{10^{8,01}} = 1,0 \cdot 10^{-8}$$

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3$$

$$K_{nst} = \frac{1}{K_{st}} = \frac{1}{10^{\log K_6}} = \frac{1}{10^{4,39}} = 4,1 \cdot 10^{-5}$$

$K_{nst}([Ni(NH_3)_6]^{2+}) < K_{nst}([Co(NH_3)_6]^{2+})$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ više jonizuje

ili

$K_{st}([Ni(NH_3)_6]^{2+}) > K_{st}([Co(NH_3)_6]^{2+})$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ je stabilniji

ISPITNO PITANJE

Objasniti da li će biti veća koncentracija
kobalt(III)-jona
u rastvoru koji sadrži
heksacijanidokobaltat(III)-
ili
heksaamminkobalt(III)-jon
istih koncentracija.

HEMIJSKA VEZA U KOMPLEKSIMA

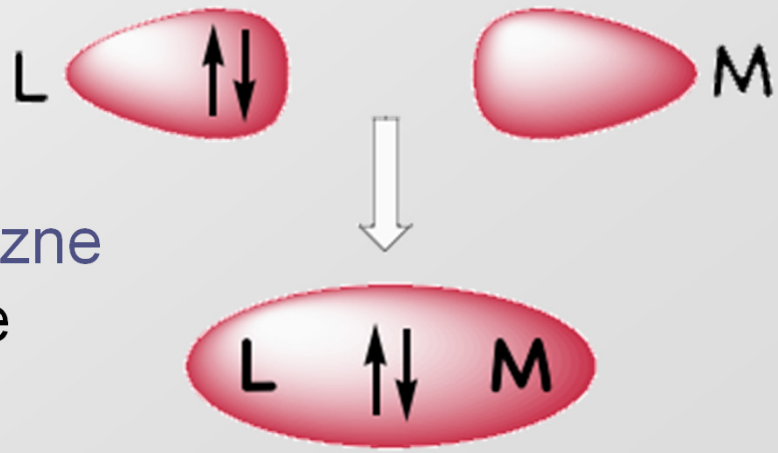
Veza u kompleksima može se objasniti preko:

Teorije molekulskih orbitala

Teorije ligandnog polja (specifična za komplekse)

Teorije valentne veze:

- za razliku od klasične kovalentne veze, kod koordinativne ligand daje oba elektrona koji učestvuju u vezi

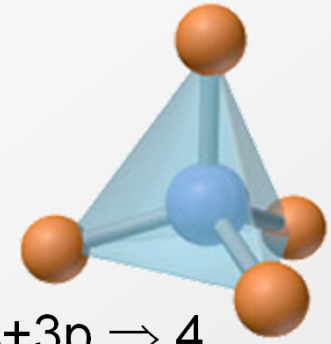


- centralni jon zato mora imati prazne hibridne orbitale, a kako komplekse uglavnom grade prelazni metali, to će veliku ulogu u hibridizaciji imati d-orbitale

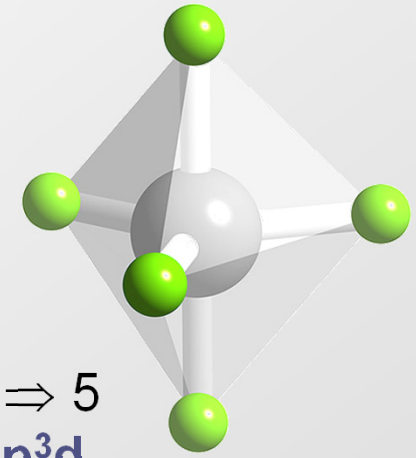
HEMIJSKA VEZA U KOMPLEKSIMA

Najvažniji tipovi hibridizacije i prostorni raspored:

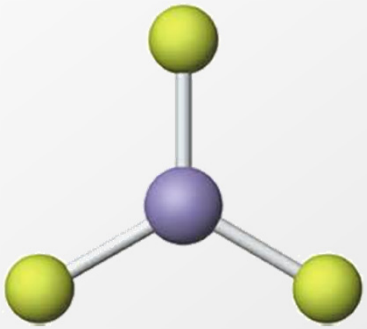
s+p ⇒ 2
sp
linearan



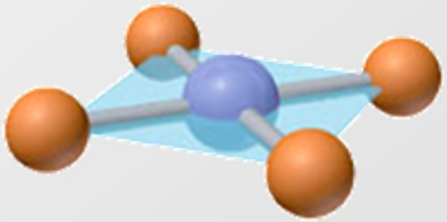
s+3p ⇒ 4
sp^3
tetraedarski



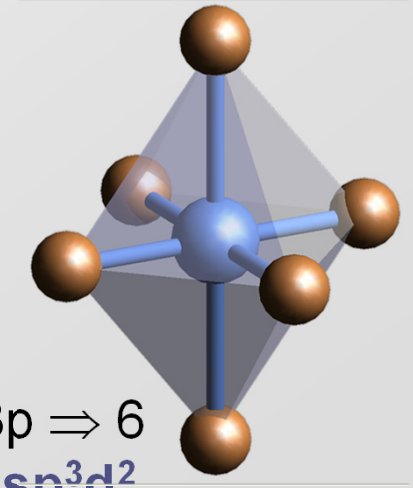
d+s+3p ⇒ 5
dsp^3, sp^3d
trigonalno-bipiramidalni



s+2p ⇒ 3
sp^2
trougaoni (trigonalni)



d+s+2p ⇒ 4
dsp^2
kvadratni



2d+s+3p ⇒ 6
d^2sp^3, sp^3d^2
oktaedarski

HEMIJSKA VEZA U KOMPLEKSIMA

Po učešću orbitala u hibridizaciji kompleksi se dele na:

spoljašnjeorbitalne (**sp^3d^2**, **sp^3d**), i

unutrašnjeorbitalne (**d^2sp^3**, **dsp^3**).

Centralni jon može imati nesparene elektrone i ne mora te se kompleksi mogu podeliti i na:

visokospinske - maksimalno mogući broj nesparenih e^- , i

niskospinske - jedan ili nijedan nespareni e^-.

Mora se voditi računa i o magnetnim svojstvima kompleksa (jer se merenjem magnetizma može odrediti i tip hibridizacije), prema kojima se dele na:

paramagnetične - imaju nesparene e^-, i

dijamagnetčne - svi e^- su spareni.

HEMIJSKA VEZA U KOMPLEKSIMA

Ligandi su ti koji utiču na to da li će se elektroni sparivati ili ne jer se razlikuju po jačini ligandnog polja (teorija ligandnog polja):

slabo polje

jako polje

mogu dati i visokospinske i niskospinske komplekse

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < en < NO_2^- < CN^- < CO$$

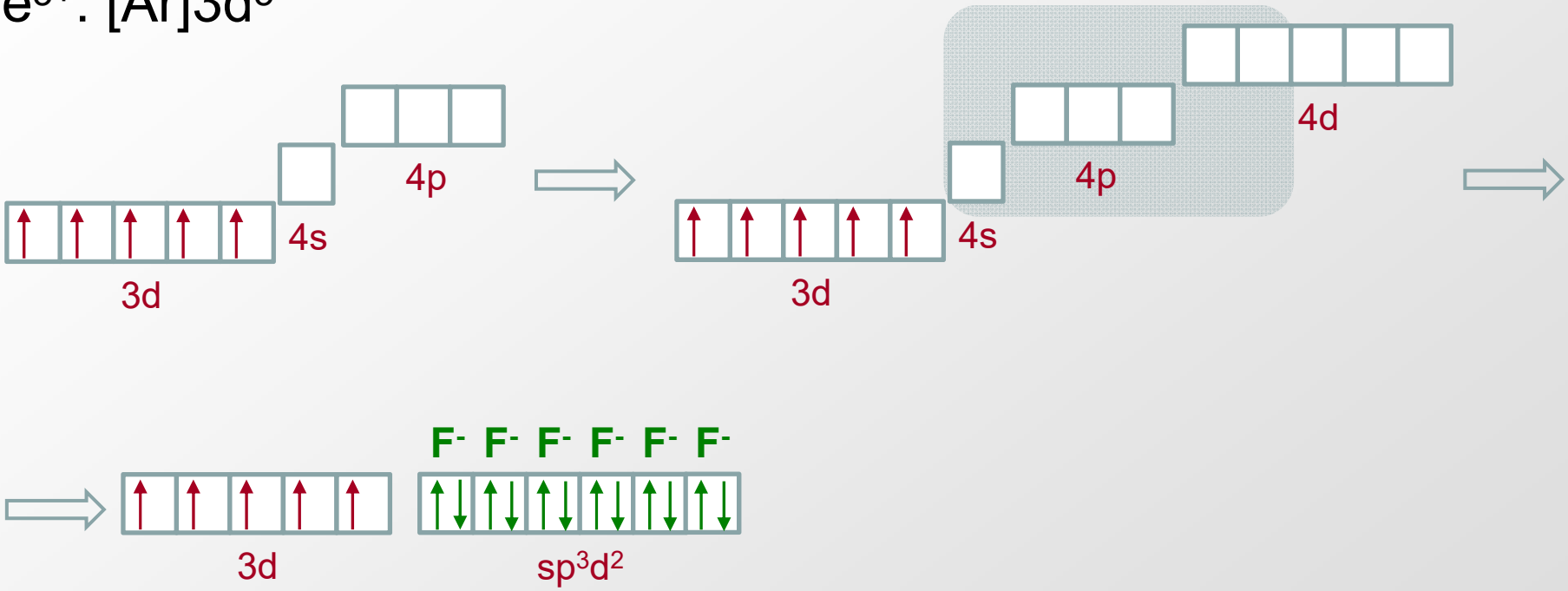
daju visokospinske komplekse

daju niskospinske komplekse

HEMIJSKA VEZA - d^5- joni: Fe^{3+}, Mn^{2+}

Fe: $[Ar]3d^6 4s^2$
Fe^{3+}: $[Ar]3d^5$

$[FeF_6]^{3-}$

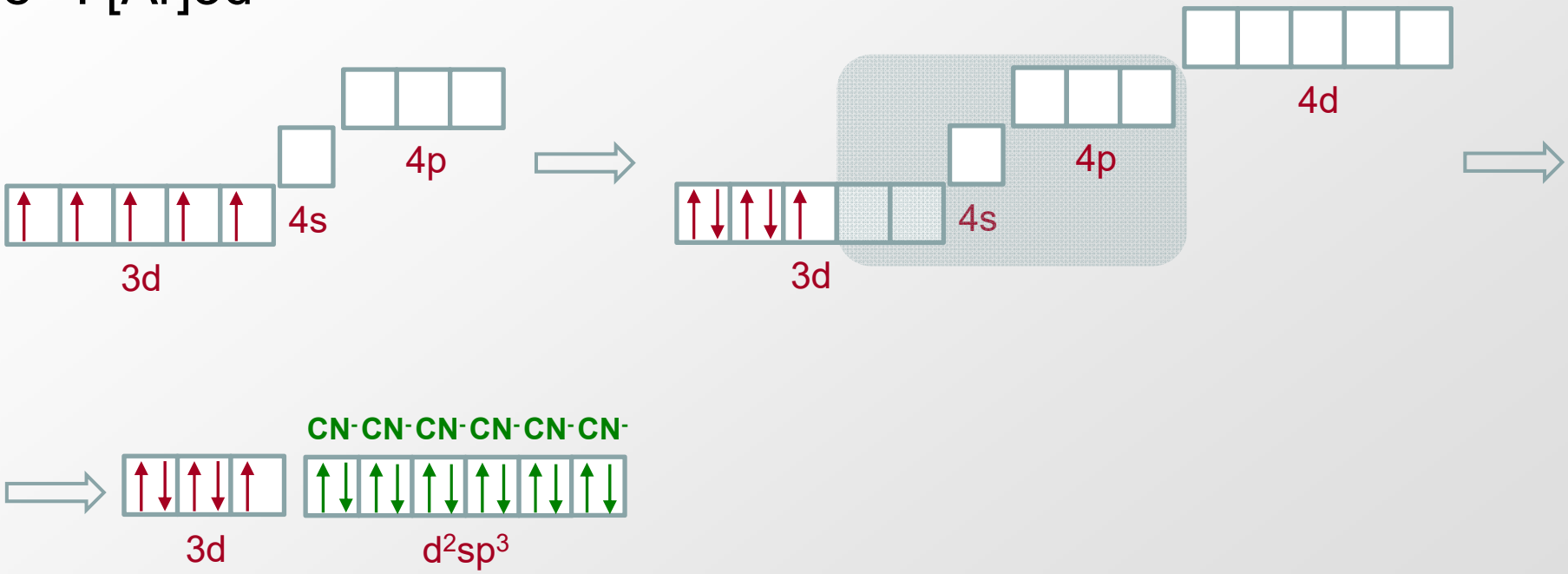


$[FeF_6]^{3-}$ je spoljašnjeorbitalni (jer je Fe^{3+} sp^3d^2 hibridizovan), visokospinski (jer Fe^{3+} ima 5 nesparenih e^-) i paramagnetičan (jer Fe^{3+} ima nesparene e^-)

HEMIJSKA VEZA - d^5- joni: Fe^{3+}, Mn^{2+}

Fe: $[Ar]3d^6 4s^2$
Fe^{3+}: $[Ar]3d^5$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$

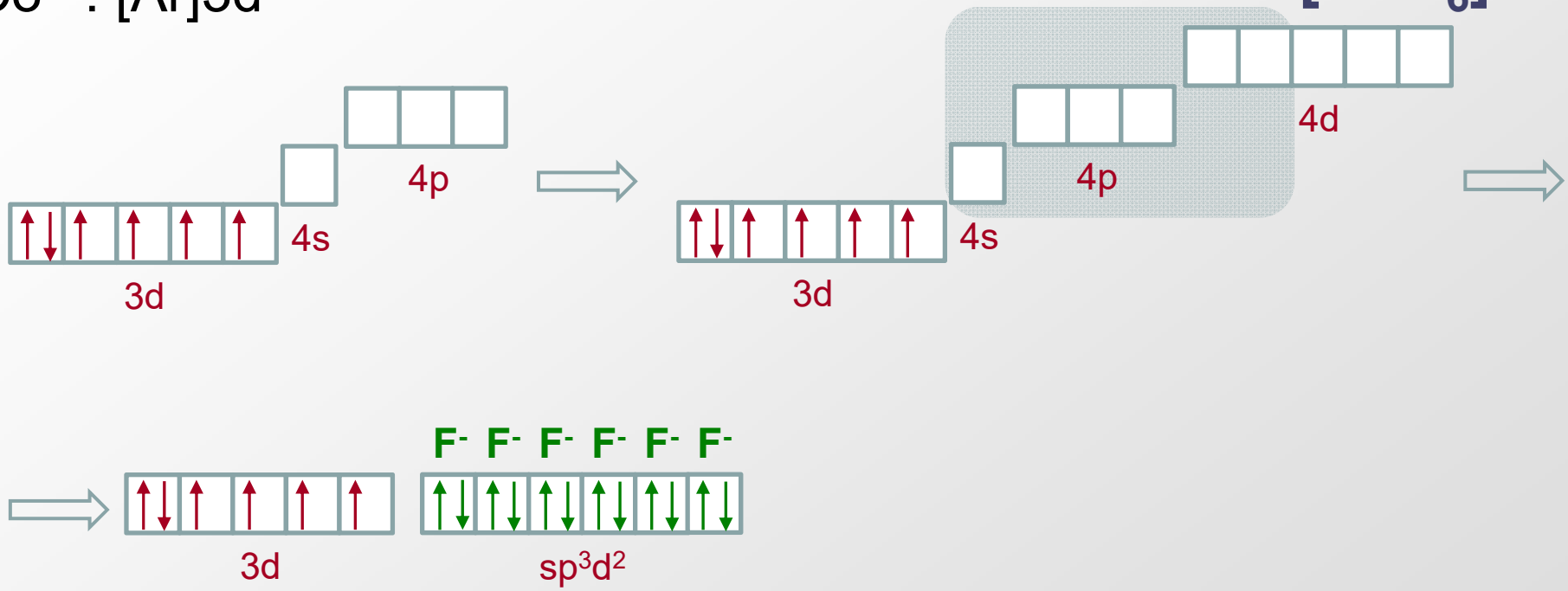


$[Fe(CN)_6]^{3-}$ je unutrašnjeorbitalni (jer je Fe^{3+} d^2sp^3 hibridizovan), niskospinski (jer Fe^{3+} ima 1 nesparen e^-) i paramagnetičan (jer Fe^{3+} ima nesparen e^-)

HEMIJSKA VEZA - d^6- joni: Fe^{2+}, Co^{3+}

Co: $[Ar]3d^7 4s^2$
Co^{3+}: $[Ar]3d^6$

$[CoF_6]^{3-}$

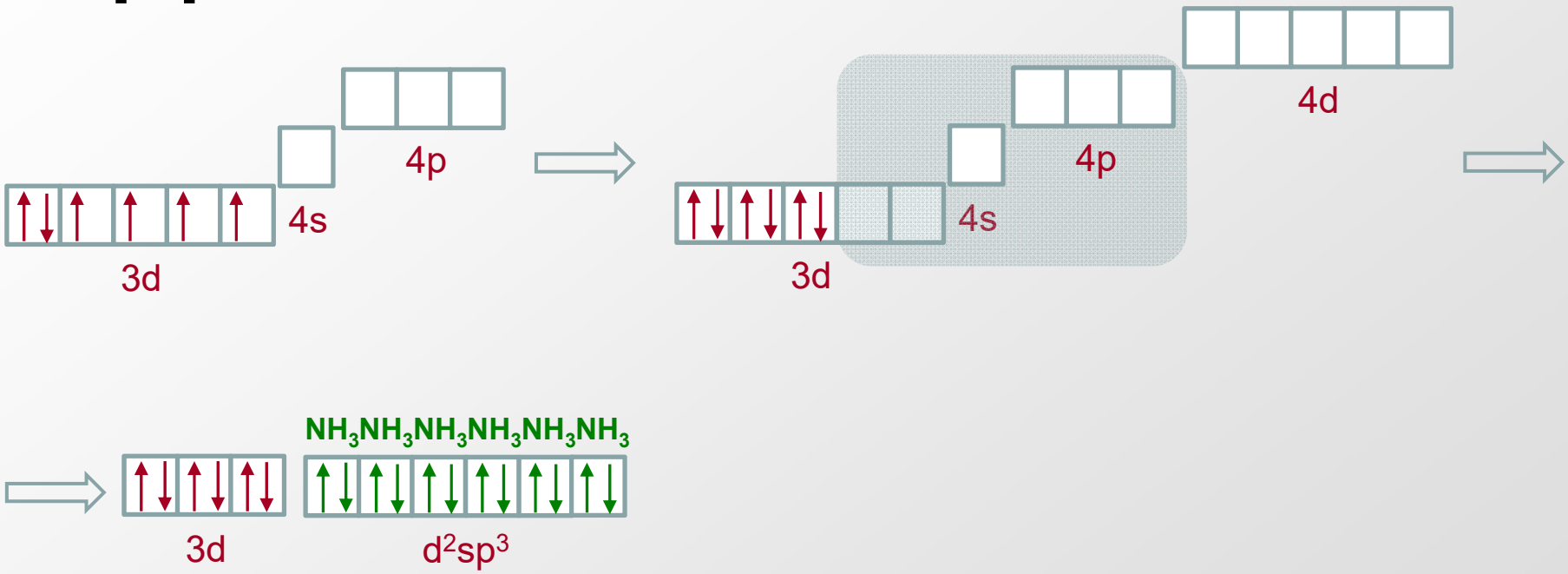


$[CoF_6]^{3-}$ je spoljašnjeorbitalni (jer je Co^{3+} sp^3d^2 hibridizovan), visokospinski (jer Co^{3+} ima 4 nesparena e^-) i paramagnetičan (jer Co^{3+} ima nesparene e^-)

HEMIJSKA VEZA - d^6- joni: Fe^{2+}, Co^{3+}

Co: $[Ar]3d^7 4s^2$
Co^{3+}: $[Ar]3d^6$

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$



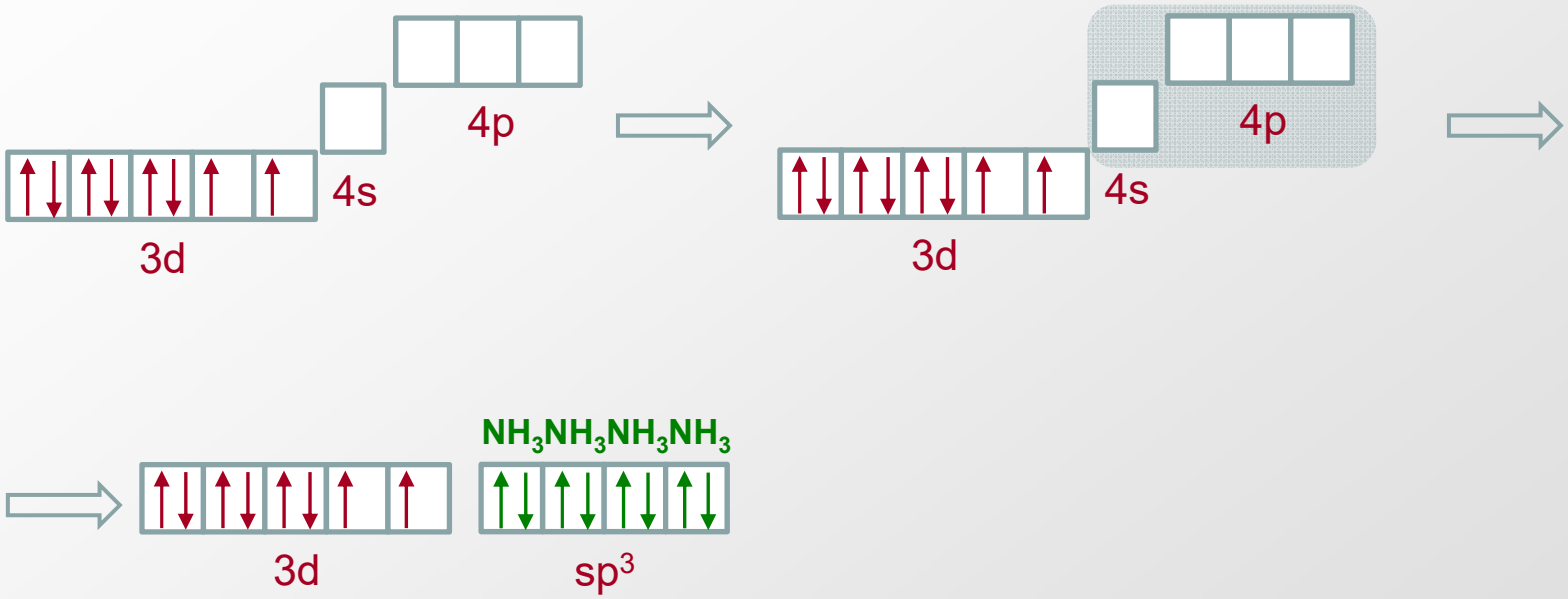
$[Co(NH_3)_6]^{3-}$ je unutrašnjeorbitalni (jer je Co^{3+} d^2sp^3 hibridizovan), niskospinski (jer Co^{3+} ima 0 nesparenih e^-) i dijamagnetičan (jer Co^{3+} ima 0 nesparenih e^-)

HEMIJSKA VEZA - d^8- joni: Ni^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}, Au^{3+}

Ni: $[Ar]3d^8 4s^2$

Ni^{2+}: $[Ar]3d^8$

$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

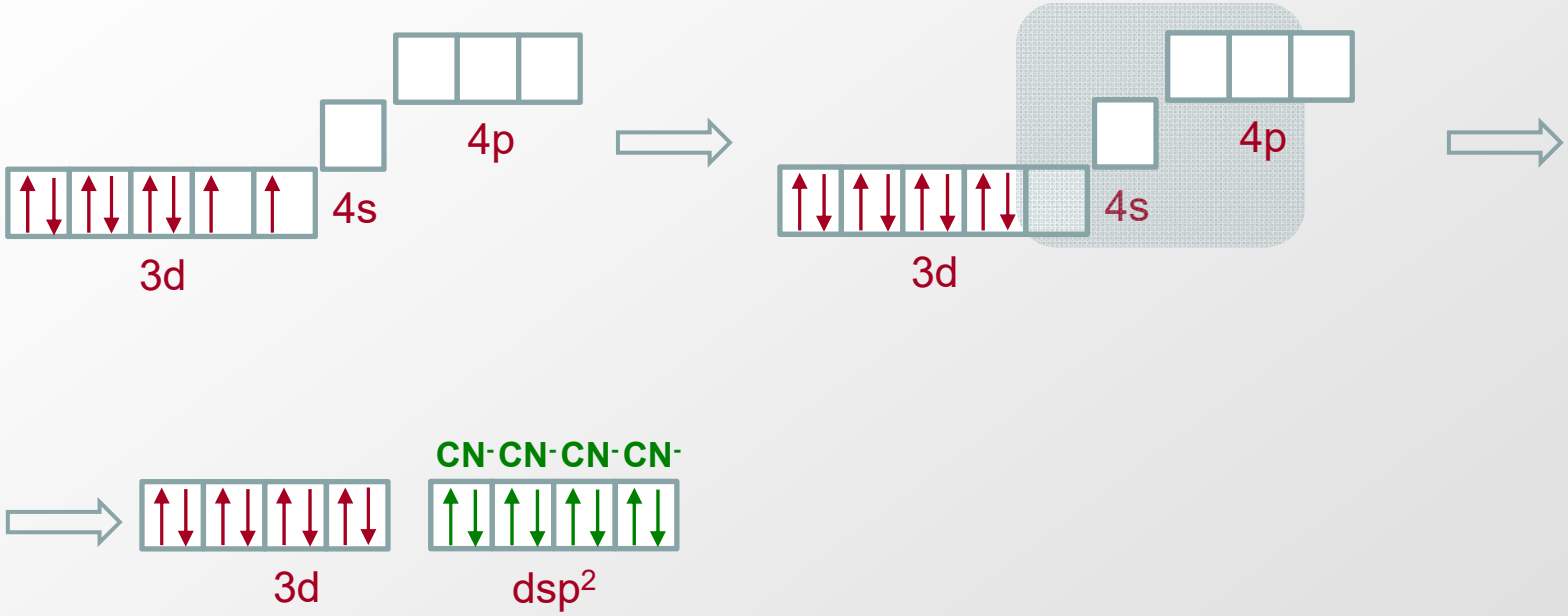


$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ je spoljašnjeorbitalni (jer je Ni^{2+} sp^3 hibridizovan), visokospinski (jer Ni^{2+} ima 2 nesparena e^-) i paramagnetičan (jer Ni^{2+} ima nesparene e^-)

HEMIJSKA VEZA - d^8- joni: Ni^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}, Au^{3+}

Ni: $[Ar]3d^8 4s^2$
Ni^{2+}: $[Ar]3d^8$

$[Ni(CN)_4]^{2-}$



$[Ni(CN)_4]^{2-}$ je unutrašnjeorbitalni (jer je Ni^{2+} dsp^2 hibridizovan), niskospinski (jer Ni^{2+} ima 0 nesparenih e^-) i dijamagnetičan (jer Ni^{2+} ima 0 nesparenih e^-)

HEMIJSKA VEZA - PRIMERI ostali slučajevi

d^0 Al: $[Ne]3s^2 3p^1$ Al^{3+}: $[Ne]3d^0$ **sp^3, sp^3d^2**

Kompleksi Al^{3+}-jona su dijamagnetični i spoljašnjeorbitalni

d^3 Cr: $[Ar]3d^5 4s^1$ Cr^{3+}: $[Ar]3d^3$ **d^2sp^3**

Kompleksi Cr^{3+}-jona su paramagnetični i unutrašnjeorbitalni

d^7 Co: $[Ar]3d^7 4s^2$ Co^{2+}: $[Ar]3d^7$ **sp^3d^2**

Kompleksi Co^{2+}-jona su paramagnetični i spoljašnjeorbitalni

d^9 Cu: $[Ar]3d^{10} 4s^1$ Cu^{2+}: $[Ar]3d^9$ **sp^3d^2**

Kompleksi Cu^{2+}-jona su paramagnetični i spoljašnjeorbitalni

d^{10} Cu, Ag, Au: $[Ar]3d^{10} 4s^1$ M^+: $[Ar]3d^{10}$ **sp, sp^2, sp^3**

Zn, Cd, Hg: $[Ar]3d^{10} 4s^2$ M^{2+}: $[Ar]3d^{10}$ **sp^3, sp^3d^2**

Kompleksi ovih jona su dijamagnetični i spoljašnjeorbitalni

ISPITNO PITANJE

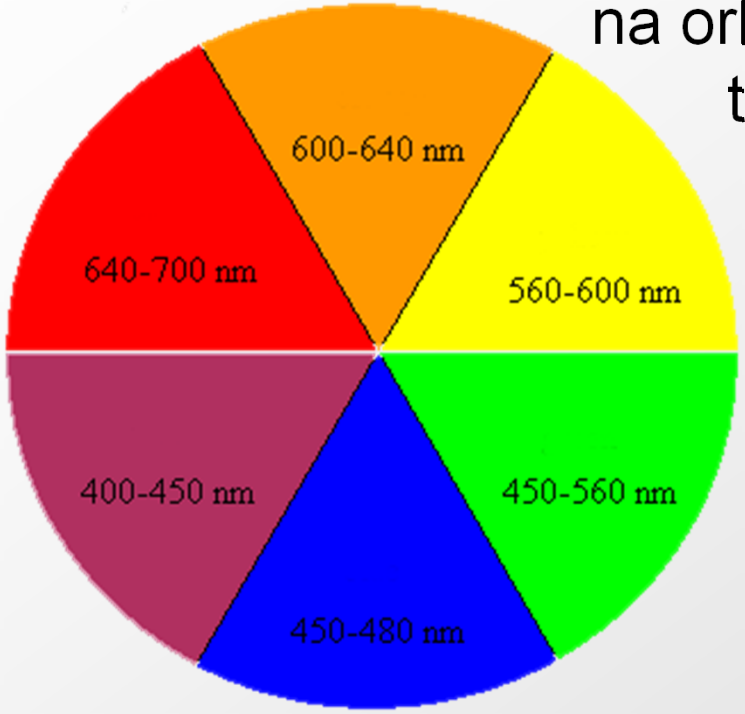
Kompleksni jon $[Mn(CN)_6]^{4-}$ je niskospinski.

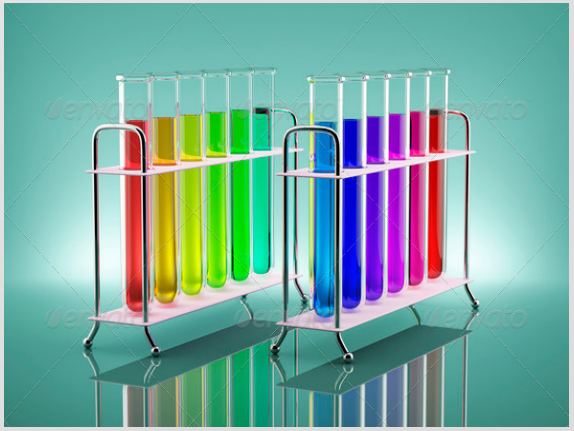
Na osnovu Teorije valentne veze objasniti stvaranje i geometriju datog kompleksnog jona.

Da li je on dija- ili paramagnetičan?

ZAŠTO SU KOMPLEKSI OBOJENI?

Kod centralnog jona se stvara mogućnost prelaska elektrona sa jedne na drugu orbitalu jer dolazi do cepanja d-orbitala na orbitale niže i orbitale više energije. Pri tom prelazu elektron emituje energiju čija je frekvenca (talasna dužina) u vidljivoj oblasti zbog čega su kompleksi obojeni.





REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE

Tipovi hemijskih reakcija:

- Reakcije disocijacije i asocijacije:

  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ i $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

- Reakcije jonske izmene:

  $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3$

- Protolitičke reakcije:

  $HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$

- Reakcije nastajanja i razlaganja kompleksnih jedinjenja:

  $CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$

- **Reakcije oksido-redukcije:**

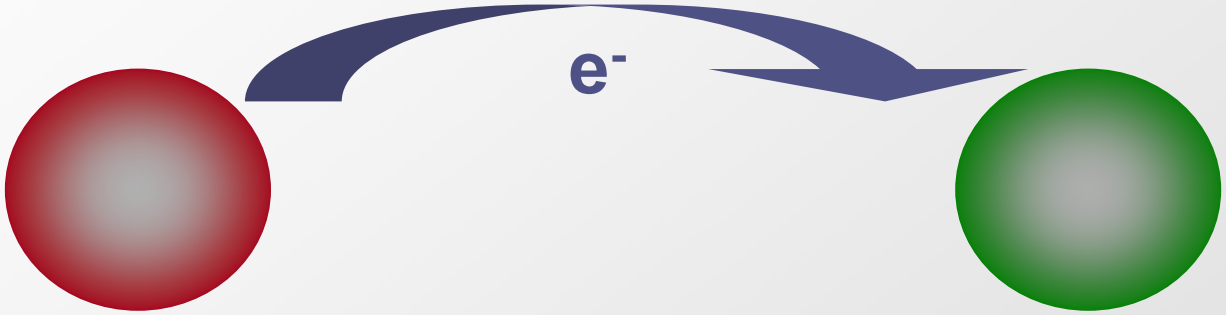
  $\mathbf{Zn + 2H_2O \rightarrow ZnCl_2 + H_2(g)}$

- Kombinovane reakcije:

  $[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl(s) + 2NH_4NO_3$

REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE (REDOKS REAKCIJE)

Redoks reakcije su one u kojima dolazi do **prelaska elektrona** sa jedne supstance na drugu.



Supstanca (jon ili molekul) koja **o**tpušta elektrone se **o**ksiduje i predstavlja redukciono sredstvo (r. s.).

Supstanca (jon ili molekul) koja **p**rima elektrone se **r**edukuje i predstavlja oksidaciono sredstvo (o. s.).

REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE

- Redoks reakciju čine dve POLUREAKCIJE koje se odigravaju istovremeno:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

polureakcija oksidacije: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ **r. s.**

polureakcija redukcije: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ **o. s.**

- Broj razmenjenih elektrona mora biti jednak:

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \quad /\cdot 2$$

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$$

$$\mathbf{2}Ag(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow \mathbf{2}Ag^+(aq) + Cu(s)$$

- Najčešće su reakcije mnogo komplikovanije:

$$\overset{\mathbf{VI}}{Cr_2O_7^{2-}} + \overset{\mathbf{-I}}{I^-} + H^+ \rightarrow \overset{\mathbf{III}}{Cr^{3+}} + \overset{\mathbf{0}}{I_2} + H_2O$$

OKSIDACIONI BROJ

- Oksidacija predstavlja povećanje oksidacionog broja dok redukcija predstavlja smanjenje oksidacionog broja.

$$\overset{VI}{Cr_2O_7^{2-}} + \overset{-I}{I^-} + H^+ \rightarrow \overset{III}{Cr^{3+}} + \overset{0}{I_2} + H_2O$$

Jod se OKSIDUJE (oksidacioni broj se povećava od -I do 0)

Hrom se REDUKUJE (oksidacioni broj se smanjuje od VI do III)

- U reakcijama disproporcionisanja i sinproporcionisanja jedan isti element se i oksiduje i redukuje:

$$2H_2\overset{-I}{O_2} \rightarrow 2H_2\overset{-II}{O} + \overset{0}{O_2}$$

- Oksidacioni broj (ili oksidaciono stanje) predstavlja hipotetičko naelektrisanje atoma kada bi sve veze tog atoma bile jonske. Pozitivno ili negativno naelektrisanje dodeljuju se na osnovu eletronegativnosti. Nepolarne veze se ne računaju.

OKSIDACIONI BROJ

- Oksidacioni broj se obeležava rimskim brojem iznad simbola elementa, a pri njegovom dodeljivanju treba poštovati sledeća pravila:

1. Oksidacioni broj elementa u elementarnoj supstanci jednak je 0 (npr. za Cl_2, O_2, P_4)

2. Oksidacioni broj elementa u jednoatomskom jonu jednak je naelektrisanju tog jona (npr. za Al^{3+} je III, za O^{2-} je –II)

3. Neki elementi imaju isti oksidacioni broj u skoro svim jedinjenjima:

   alkalni metali imaju oksidacioni broj I;
   zemnoalkalni metali imaju oksidacioni broj II;
   Al uvek ima oksidacioni broj III;
   Zn uvek ima oksidacioni broj II;
   F uvek ima oksidacioni broj –I;

OKSIDACIONI BROJ

3. nastavak:

O obično ima oksidacioni broj –II (izuzetak su peroksi-jedinjenja u kojima je –I)

H obično ima oksidacioni broj I (izuzetak su jonski hidridi u kojima je –I)

4. Zbir oksidacionih brojeva u neutralnoj supstanci jednak je 0, npr:

Na_2SO_4 je elektroneutralna supstanca
oks. br. Na je I, a oks. br. O je –II
to znači da oks. br. S mora biti jednak VI

5. Zbir oksidacionih brojeva u višeatomskom jonu jednak je naelektrisanju tog jona, npr:

MnO_4^- je jon čije je naelektrisanja -1
oks. br. O je –II,
to znači da oks. br. Mn mora biti jednak VII

ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA

Postoje dva načina pomoću kojih se koeficijenti u redoks reakcijama mogu odrediti, a to su korišćenje šeme razmene elektrona i korišćenje polureakcija oksidacije i redukcije (Priručnik). *Bez jednog od ova dva načina reakcije neće biti priznavane!!!*

- Šema razmene elektrona je univerzalan način, tj. može se uvek koristiti

$$Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$$

$$\overset{VI}{Cr} \xrightarrow{+3e^-} \overset{III}{Cr} \quad / \cdot 1 \qquad / \cdot 2 \qquad / \cdot 2$$

$$\overset{-I}{I} \xrightarrow{-1e^-} \overset{0}{I} \quad / \cdot 3 \qquad / \cdot 6$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O$$

ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA

- Polureakcije (Priručnik, T13) se koriste samo u vodenim rastvorima

$$Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$$

Polureakcija redukcije:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

+

Polureakcija oksidacije:

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad / \cdot 3$$

$$Cr_2O_7^{2-} + \cancel{6e^-} + 14\,H^+ + 6\,I^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 3\,I_2 + \cancel{6e^-}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,I^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 3\,I_2$$

STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJAL, $E^{\ominus}$

Standardni elektrodni potencijali polureakcija se izražavaju u voltima (V), a daju se tablično (**Priručnik, T13**) i to uvek kao potencijali polureakcija **REDUKCIJE**:

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ $\quad E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}7926$ V

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34$ V

$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ $\quad E^{\ominus}(H^+/H_2) = 0{,}000$ V

Standardni uslovi: t = 25 °C i
$c^{\ominus}$ = 1 mol dm^{-3} za jone i $p^{\ominus}$ = 101 325 Pa za gasove

Uslov da neki proces bude spontan je: $\Delta_r G^{\ominus} < 0$

Za reakcije oksido-redukcije važi: $\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$

gde je n – broj razmenjenih e^- u redoks reakciji, F – Faradejeva konstanta (96480 J mol^{-1} V^{-1}), a $E^{\ominus}$ – elektromotorna sila ili standardni elektrodni potencijal reakcije (V)

Koji je onda uslov da redoks reakcija bude spontana? $E^{\ominus} > 0$

STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJAL, $E^{\ominus}$

Elektromotorna sila ili standardni elektrodni potencijal reakcije se izračunava: $E^{\ominus} = E^{\ominus}_{O.S.} - E^{\ominus}_{R.S.}$ gde su $E^{\ominus}_{O.S.}$ i $E^{\ominus}_{R.S.}$ standardni elektrodni potencijali oks. i red. sredstva

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E^{\ominus}_{R.S.} = -0{,}7926\ V$$

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E^{\ominus}_{O.S.} = 0{,}000\ V$$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_{O.S.} - E^{\ominus}_{R.S.} = 0{,}000 - (-0{,}7926) = 0{,}7926\ V > 0$$

Reakcija je moguća!

$$Cu(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$$

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E^{\ominus}_{R.S.} = 0{,}34\ V$$

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E^{\ominus}_{O.S.} = 0{,}000\ V$$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_{O.S.} - E^{\ominus}_{R.S.} = 0{,}000 - 0{,}34 = -0{,}34\ V < 0$$

Reakcija se ne odigrava!

OKSIDACIONA I REDUKCIONA MOĆ

Standardni elektrodni potencijali služe za poređenje jačine O.S. i R.S.:

RASTE JAČINA O.S.

$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	$E^\ominus = 2{,}87$ V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$E^\ominus = 1{,}36$ V
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$E^\ominus = 0{,}34$ V
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(s)$	**$E^\ominus = 0{,}000$ V**
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	$E^\ominus = -0{,}76$ V
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	$E^\ominus = -2{,}90$ V
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	$E^\ominus = -2{,}93$ V
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	$E^\ominus = -3{,}05$ V

RASTE JAČINA R.S.

Što je veća, tj. pozitivnija vrednost standardnog elektrodnog potencijala, to je supstanca jače oksidaciono sredstvo.

Što je manja, tj. negativnija vrednost standardnog elektrodnog potencijala, to je supstanca jače redukciono sredstvo.

OKSIDACIONA I REDUKCIONA MOĆ

- Najjača oksidaciona sredstva su npr. $S_2O_8^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, Cl_2, ... dok su najjača redukciona sredstva alkalni metali.

- Jačina istog oksidacionog sredstva raste u kiseloj sredini:

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^\ominus = 1{,}23\ V$$

$$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad E^\ominus = 0{,}40\ V$$

- Jačina istog redukcionog sredstva raste u baznoj sredini:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s) \qquad E^\ominus = -\ 0{,}76\ V$$

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn(s) + 4OH^- \qquad E^\ominus = -\ 1{,}28\ V$$

NAPONSKI NIZ METALA

	$E^{\ominus}$, V
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,03
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2,92
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2,37
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,66
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,76
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,0000
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,80
$Pd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0,987
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+1,195
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1,50

Neplemeniti metali reaguju sa kiselinama koje nemaju oksidacionu moć (HCl i razblažena H_2SO_4) i lakše obrazuju jone

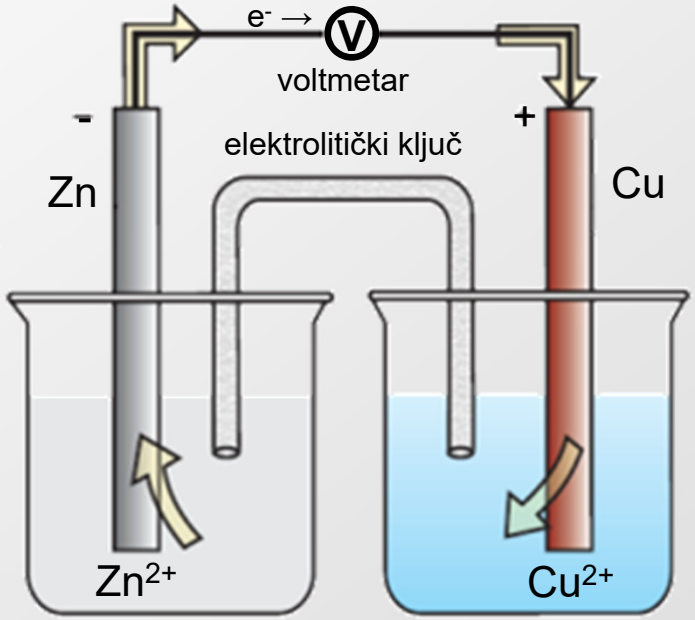
Plemeniti metali ne reaguju sa kiselinama koje nemaju oksidacionu moć, a teže obrazuju jone

ELEKTROHEMIJSKA ĆELIJA

Elektrohemijska ćelija (GALVANSKI SPREG) je ona u kojoj se odigrava spontana redoks reakcija ($\Delta_r G < 0$, tj. $E > 0$) čime se hemijska energija pretvara u električnu energiju.

ANODA

OKSIDACIJA
(**o**tpuštanje e^-)

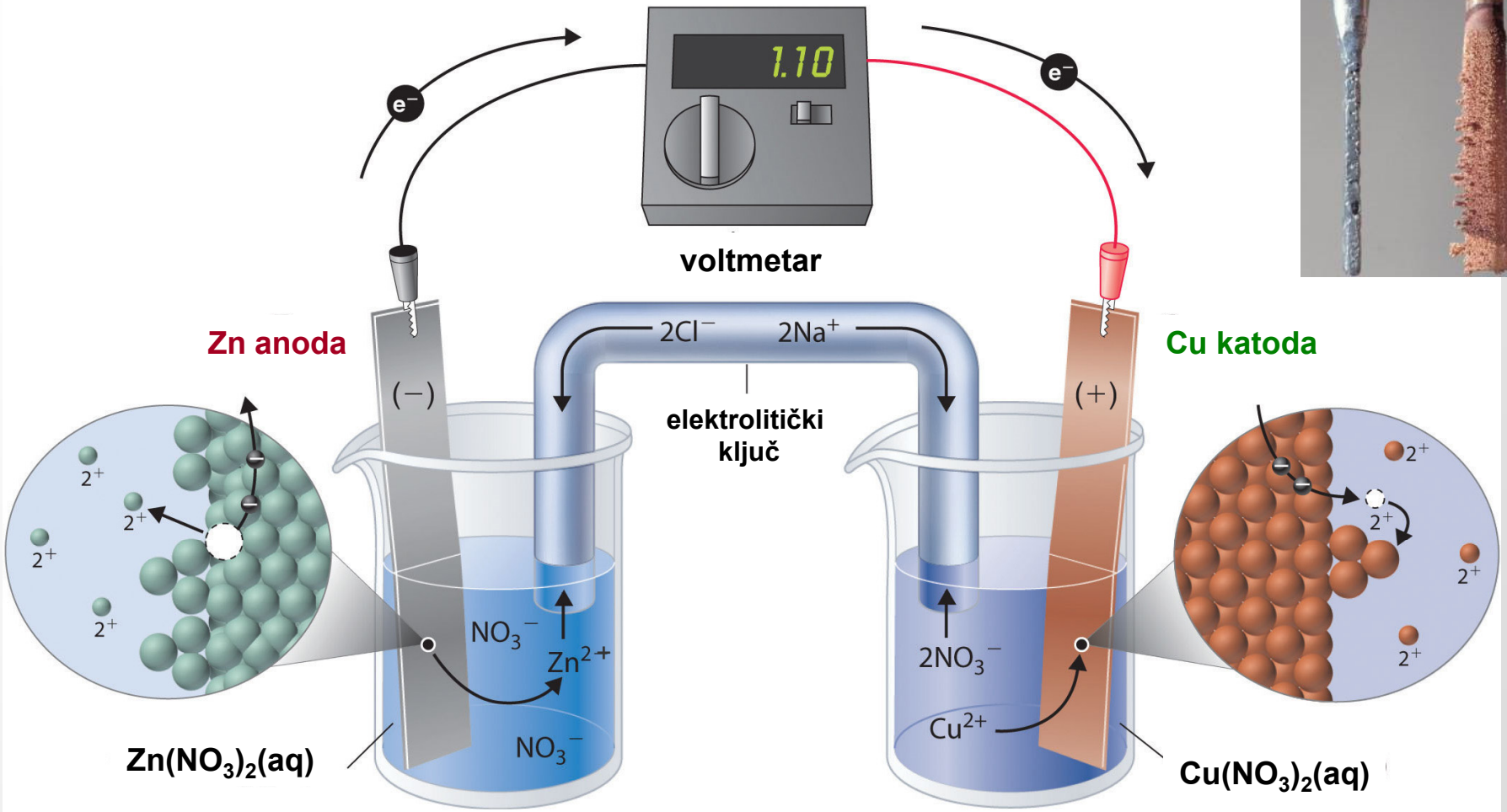


KATODA

REDUKCIJA
(**p**rimanje e^-)

ELEKTROHEMIJSKA ĆELIJA

Danijelov element je Zn | Zn^{2+} | | Cu^{2+} | Cu ćelija

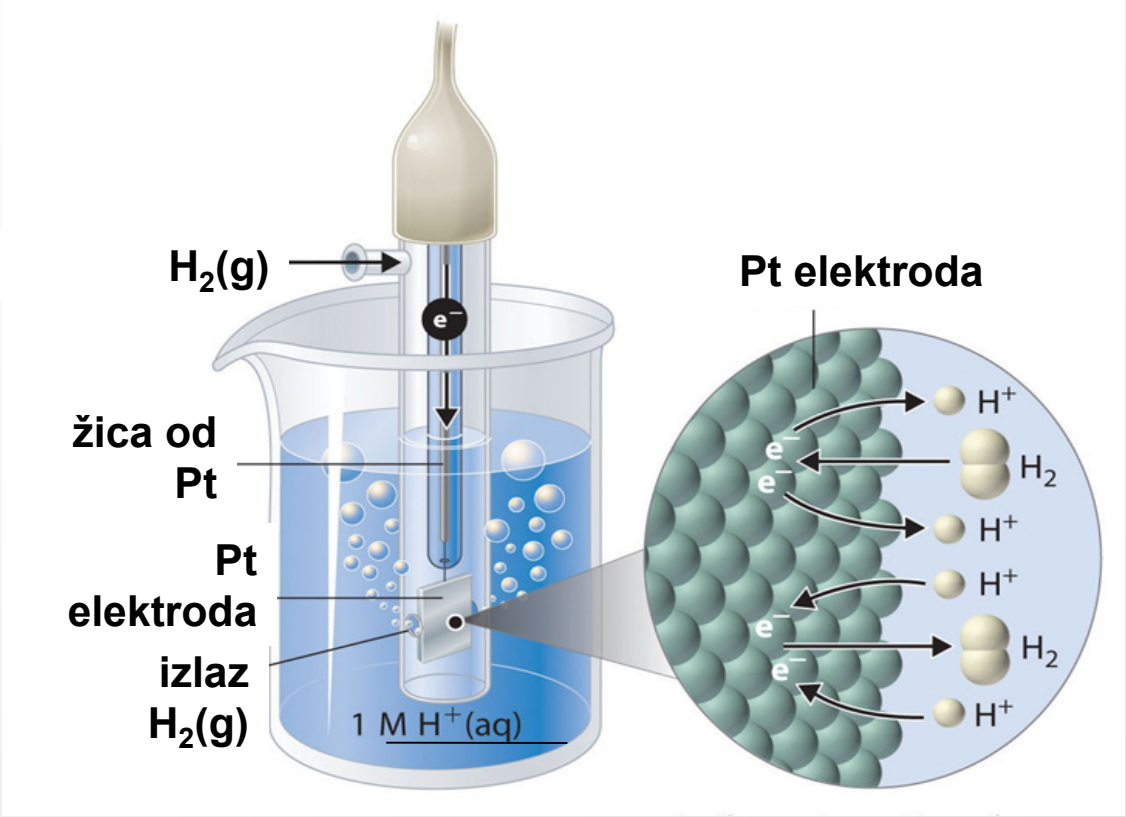


$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

ELEKTROHEMIJSKA ĆELIJA

Standardna vodonična elektroda se koristi kao referentna katoda u spregu sa drugim anodama čiji se standardni elektrodni potencijal želi odrediti



$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

$$E^\ominus \text{ (SHE)} = 0{,}000 \text{ V}$$

USLOVI:

elektroda od Pt koja se kupa u H_2

$p(H_2) = p^\ominus$

$[H^+] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

NERNSTOVA JEDNAČINA

Tablica elektrodnih potencijala elektrohemijskih polureakcija određenih standardnom vodoničnom elektrodom važi za standardne uslove (t = 25 °C i $c^{\ominus}$ = 1 mol dm^{-3} za jone i $p^{\ominus}$ = 101 325 Pa za gasove). Ako to nije slučaj koristi se Nernstova jednačina:

$$E = E^{\ominus} + \frac{2{,}303RT}{zF}\log\frac{\Pi c(\text{na strani oksidovanog oblika})}{\Pi c(\text{na strani redukovanog oblika})}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

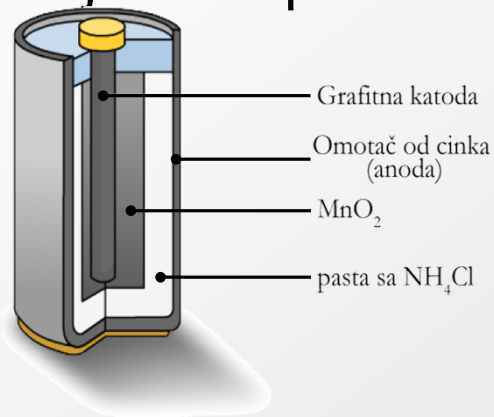
$$E = 1{,}38 + \frac{2{,}303 \cdot 8{,}315 \cdot T}{6 \cdot 96480}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$\uparrow T \Rightarrow \uparrow E$ $\downarrow pH \Rightarrow \uparrow E$

PRIMARNE BATERIJE

Primarne baterije su one koje se ne mogu regenerisati: *svaka elektrohemijska ćelija u kojoj se proizvodi struja se u teoriji može iskoristi za pravljenje baterije, ali se pri radu koncentracije reaktanata smanjuju i elektromotorna sila opada dok ne postane jednaka nuli i tada više nema pogonske sile kojom bi se stvarao napon* ⇒ baterija se „ispraznila".

- Najčešća primarna baterija je **Leklanšeova baterija**:



$Zn(s)|NH_4Cl(aq)||MnO_2(s)|C(s)$

A: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ **$E^\ominus = 1,5$ V**

K: $MnO_2(s) + NH_4^+(aq) + e^- \rightarrow MnO(OH)(s) + NH_3(g)$

- Baterije sa baznim elektrolitom (KOH) nazivaju se **alkalne baterije**:

$E^\ominus = 1,4$ V

A: $Zn(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^-$

K: $2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2OH^-(aq)$

SEKUNDARNE BATERIJE

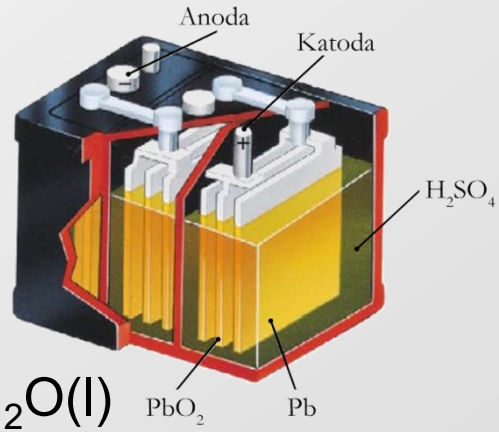
Sekundarne baterije se mogu regenerisati

- Najčešća sekundarna baterija je **olovni akumulator**:

$Pb(s)|H_2SO_4(aq)|PbO_2(s)$

$E^{\ominus}$ = 2,0 V

3, 6 ili 12 ćelija
(6, 12 ili 24 V)



A: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

K: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \underset{\text{punjenje}}{\overset{\text{pražnjenje}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

- Postoje i **nikal-metal-hidridne** i **litijum-jonske baterije**:

A: $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiO(OH) + H_2O + e^-$

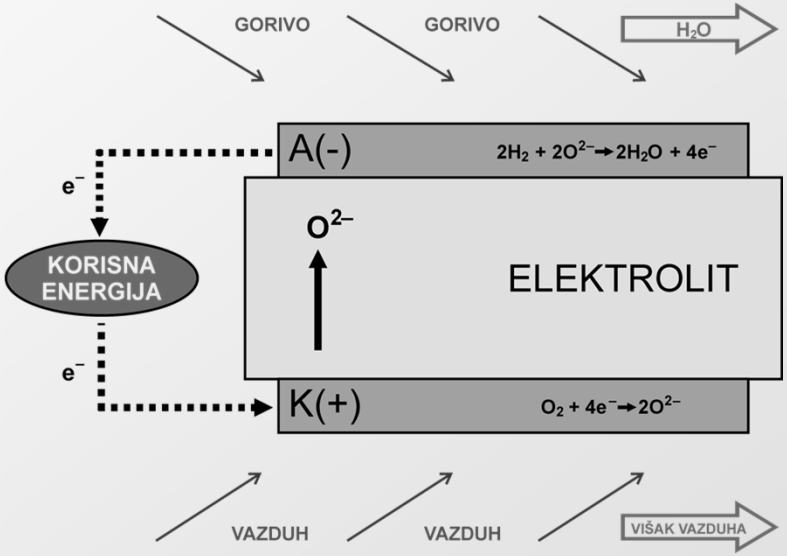
K: $H_2O + M + e^- \rightarrow MH + OH^-$

A: $LiC_6 \rightarrow C_6 + Li^+ + e^-$

K: $CoO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiCoO_2$

REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE

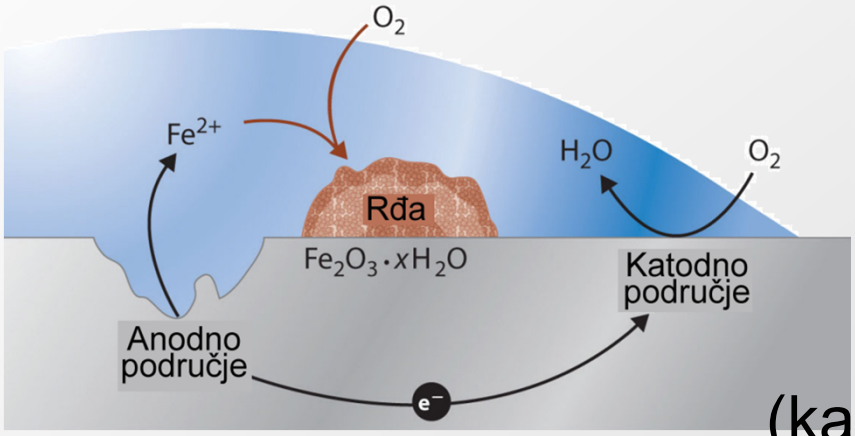
SAČUVAJMO PLANETU



KOROZIJA I ZAŠTITA

Pod **korozijom** se smatra propadanje metala u prisustvu vlage

- Korozija gvožđa:



Oksidacija (anodno područje):

$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

Redukcija (katodno područje):

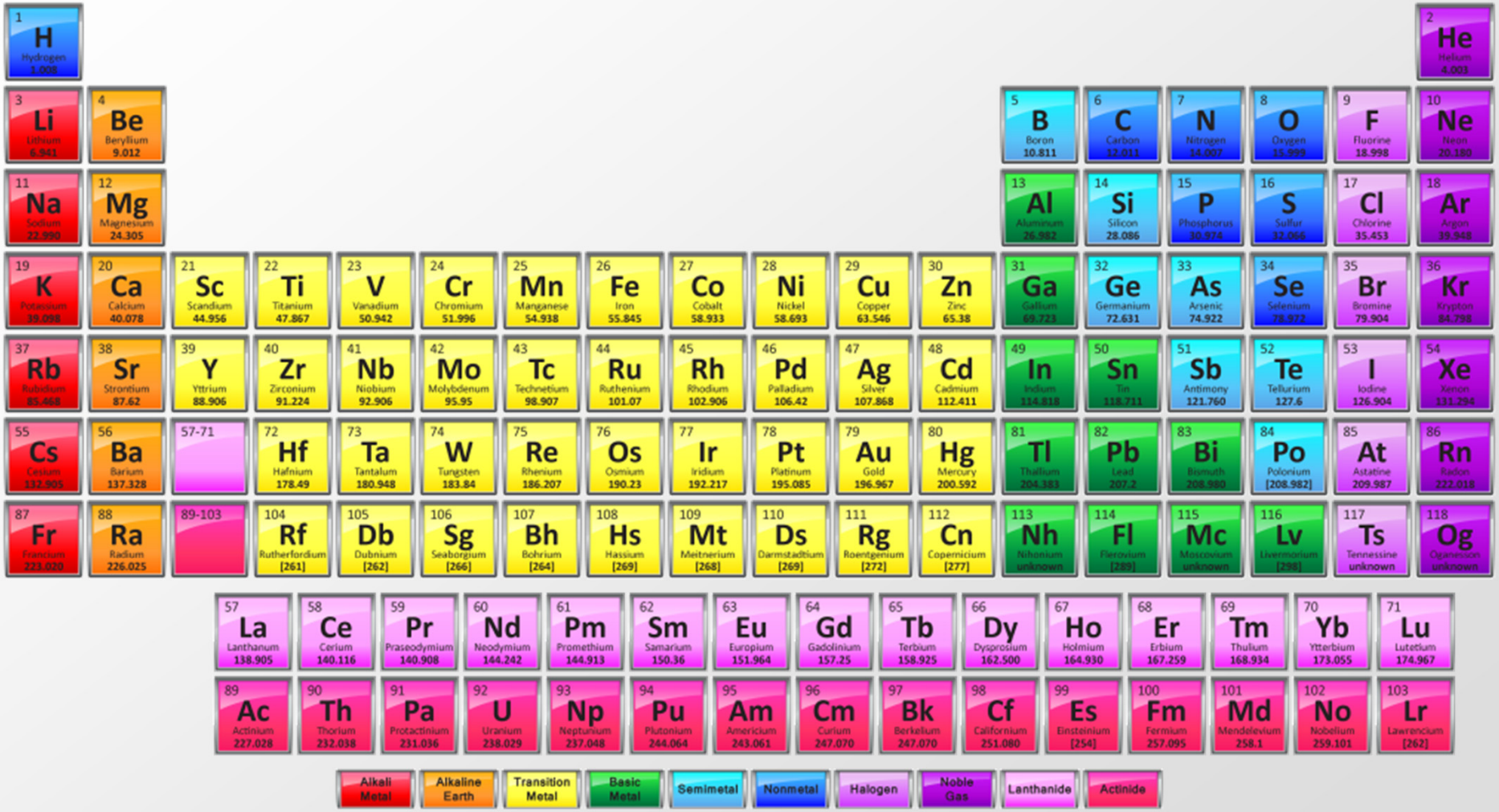
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

$$2Fe(s) + O_2(g) + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 4OH^-(aq)$$

$$\mathbf{2Fe^{2+}(aq) + 4OH^-(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O(s) + H_2O}$$

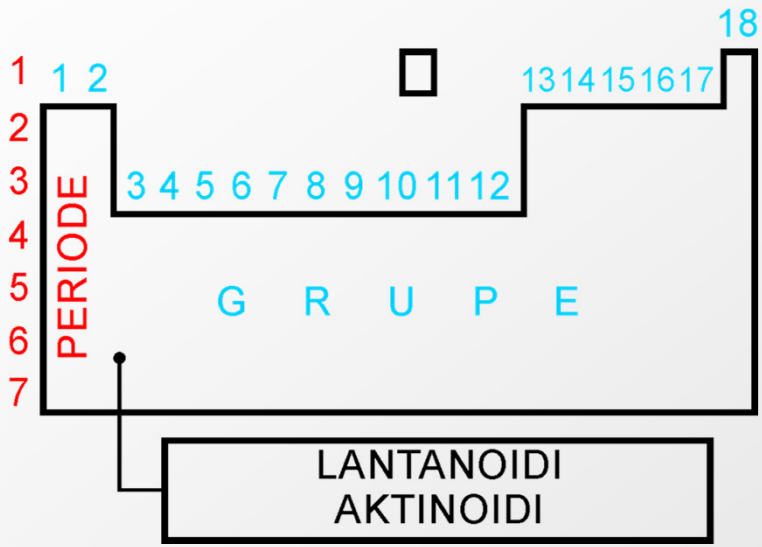
- Al ne korodira već se pasivira: $4Al(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Al_2O_3(s)$
- Zaštita od korozije: nemetalne i metalne prevlake

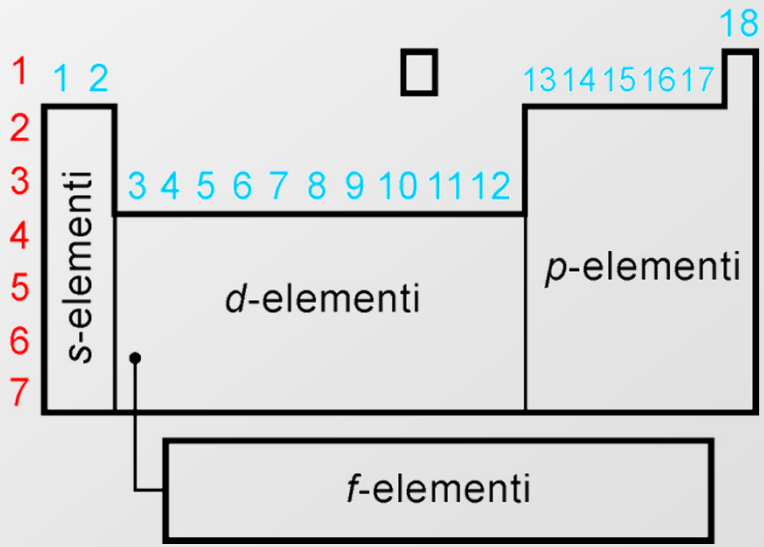
PERIODNI SISTEM ELEMENATA (PSE)



PERIODNI SISTEM ELEMENATA (PSE)

Periodni zakon: fizička i hemijska svojstva elemenata, kao i formule i svojstva njihovih jedinjenja, predstavljaju periodičnu funkciju atomskog broja.





Grupe sa s- i p-elementima su glavne grupe.
Grupe sa d-elementima su sporedne grupe.
f-elementi se dele na dva horizontalna niza: lantanoidi i aktinoidi. Grupe 3-11 (d- i f-blok) nazivaju se prelazni elementi.

PERIODNI SISTEM ELEMENATA (PSE)

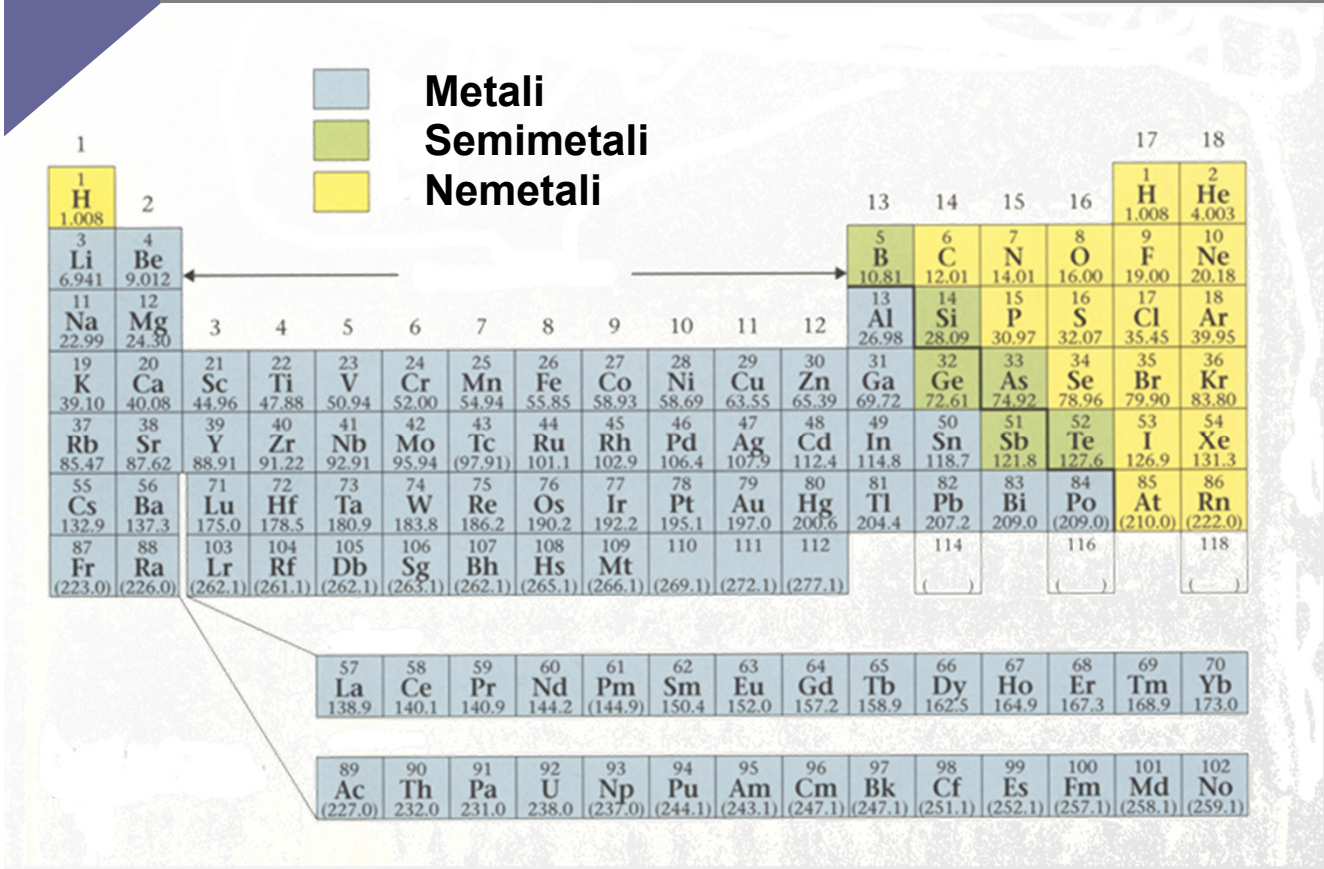
Periode (→) se označavaju brojevima od 1 do 7, ili slovima K, L, M, N, O, P, Q (isto kao i ljuske u elektronskom omotaču).

Znajući **broj periode** automatski znamo **najviši energetski nivo** u kome se nalaze elektroni.

Grupe (↓) se označavaju brojevima od 1 do 18. Grupe se nazivaju po broju ili po prvom elementu u grupi (npr. 14. grupa, ili grupa ugljenika). Neke grupe imaju posebne nazive: alkalni metali (1.), zemnoalkalni metali (2.), pniktogeni (15.), halkogeni (16.), halogeni (17.) i plemeniti gasovi (18.).

U **grupama** se nalaze elementi sa **istim brojem valentnih elektrona** - što znači da imaju i slična hemijska svojstva!

PERIODNI SISTEM ELEMENATA (PSE)

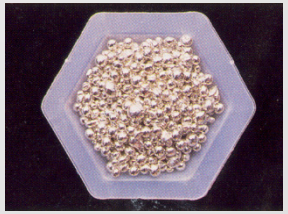


METALI:
skoro 80 % elemenata (levi deo)

NEMETALI:
oko 18 % elemenata (desni deo)

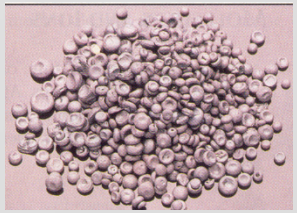
SEMIMETALI (METALOIDI):
elementi uz granicu, koja prolazi između B i Al, Si i Ge, As i Sb, Te i Po.

Metali: dobri provodnici
Nemetali: izolatori
Semimetali: poluprovodnici



$^{108}_{47}Ag$

$^{32}_{16}S$



$^{79}_{34}Se$

PERIODIČNE PROMENE OSOBINA ELEMENATA

Sa porastom atomskog broja u:

GRUPI (↓)	**PERIODI (⟶)**	
RASTE	OPADA	veličina atoma
OPADA	RASTE	energija (prve) jonizacije
OPADA	RASTE	afinitet prema elektronu
OPADA	RASTE	elektronegativnost
OPADA	RASTE	standardni elektrodni potencijal

To znači da mnoga svojstva elemenata u PSE imaju ekstremne vrednosti levo dole i desno gore, tj. po dijagonali PSE, a ne po nekoj od ivica!

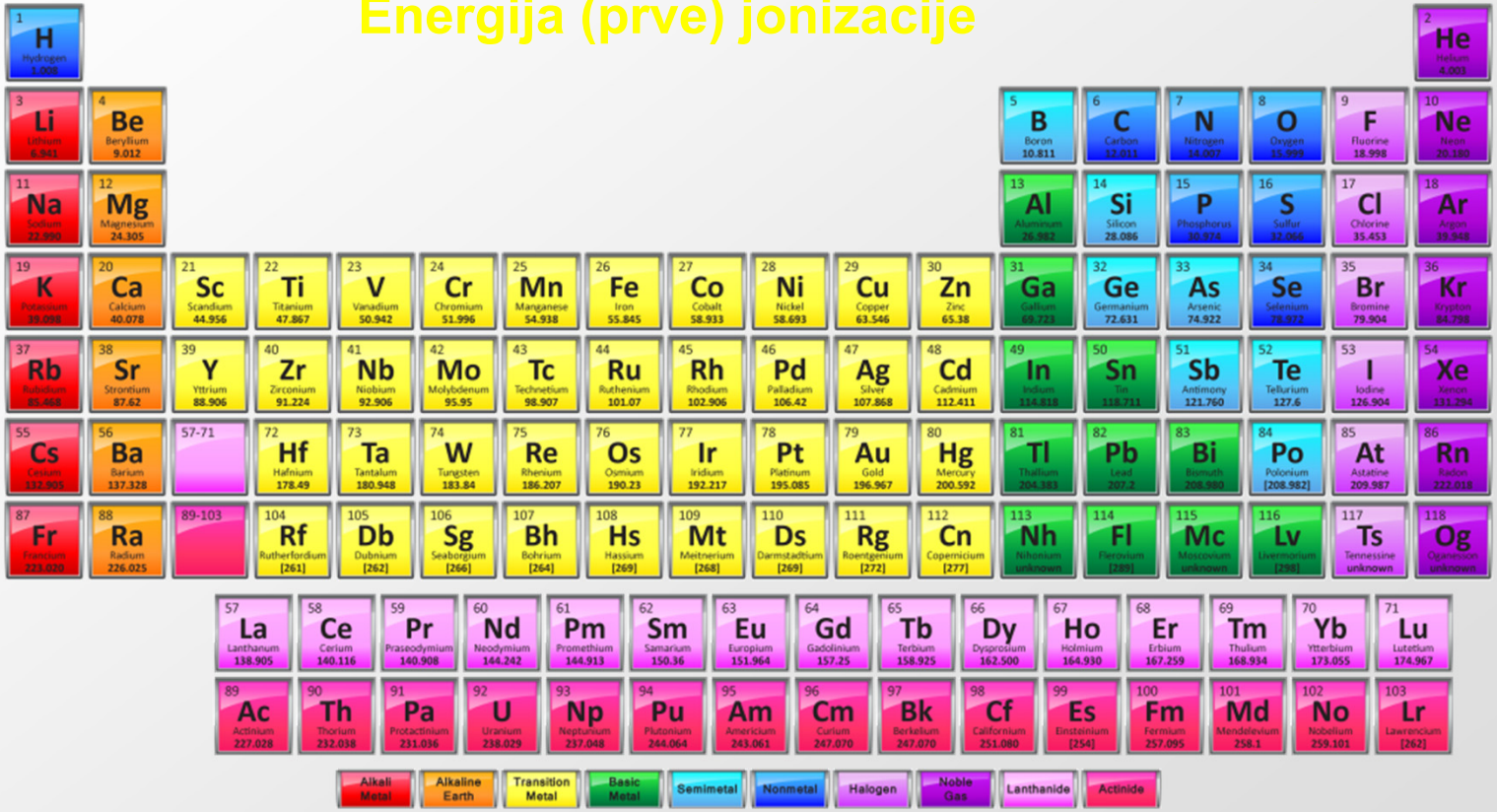
PERIODIČNE PROMENE OSOBINA ELEMENATA

Standardni elektrodni potencijal

Elektronegativnost

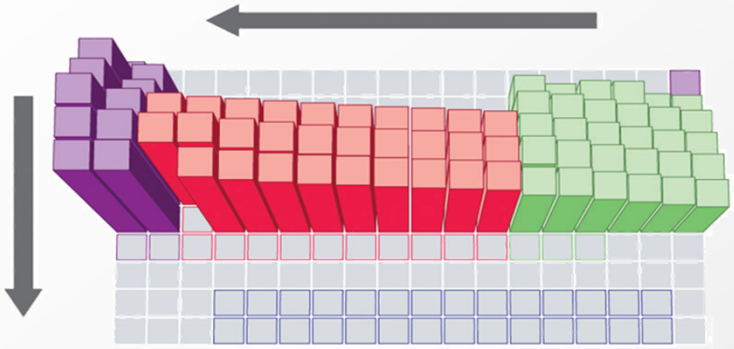
Afinitet prema elektronu

Energija (prve) jonizacije

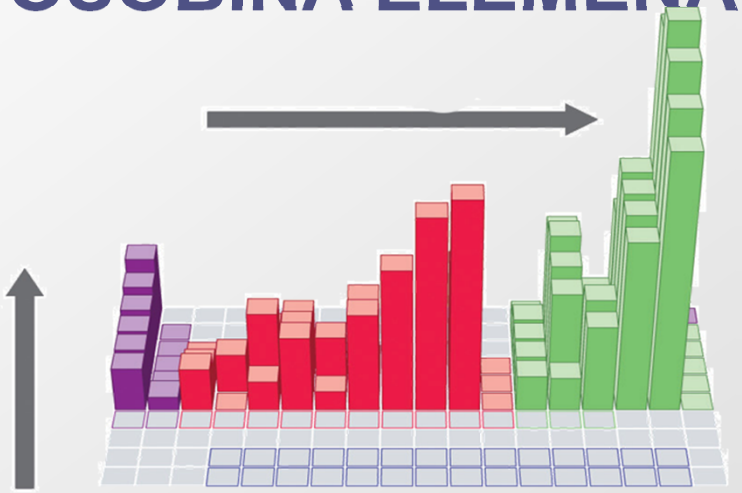


Veličina atoma

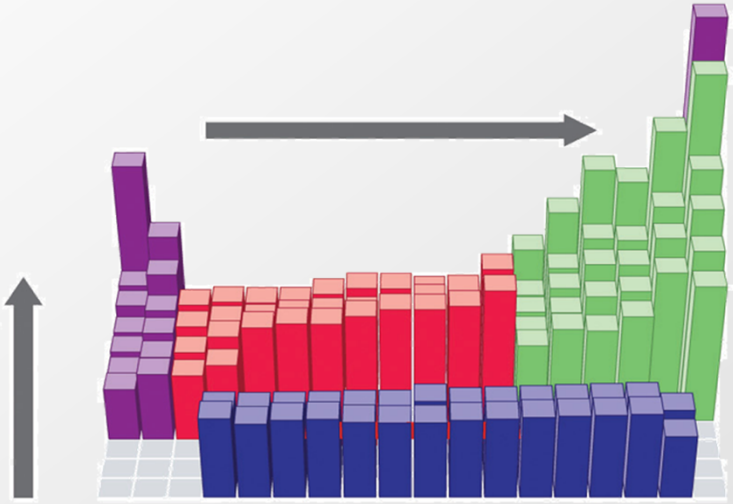
PERIODIČNE PROMENE OSOBINA ELEMENATA



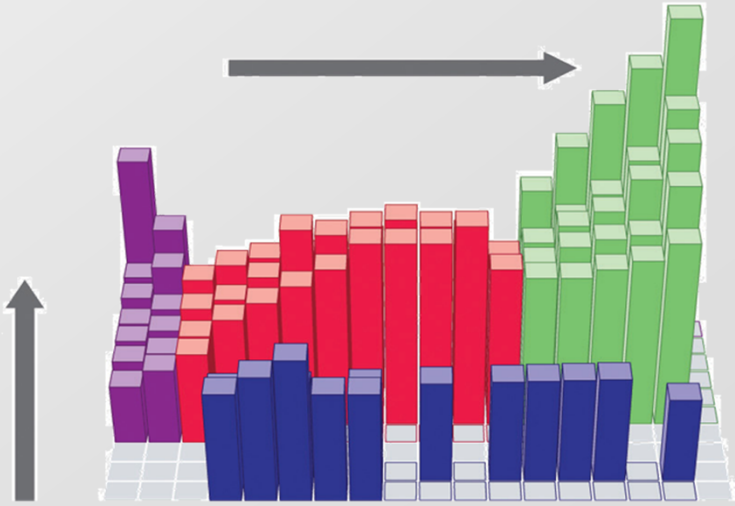
Atomski radijus, pm



Afinitet prema elektronu, kJ/mol



Energija prve jonizacije, kJ/mol



Elektronegativnost

ANOMALIJE ili „PERIODIČNE NEPERIODIČNOSTI”

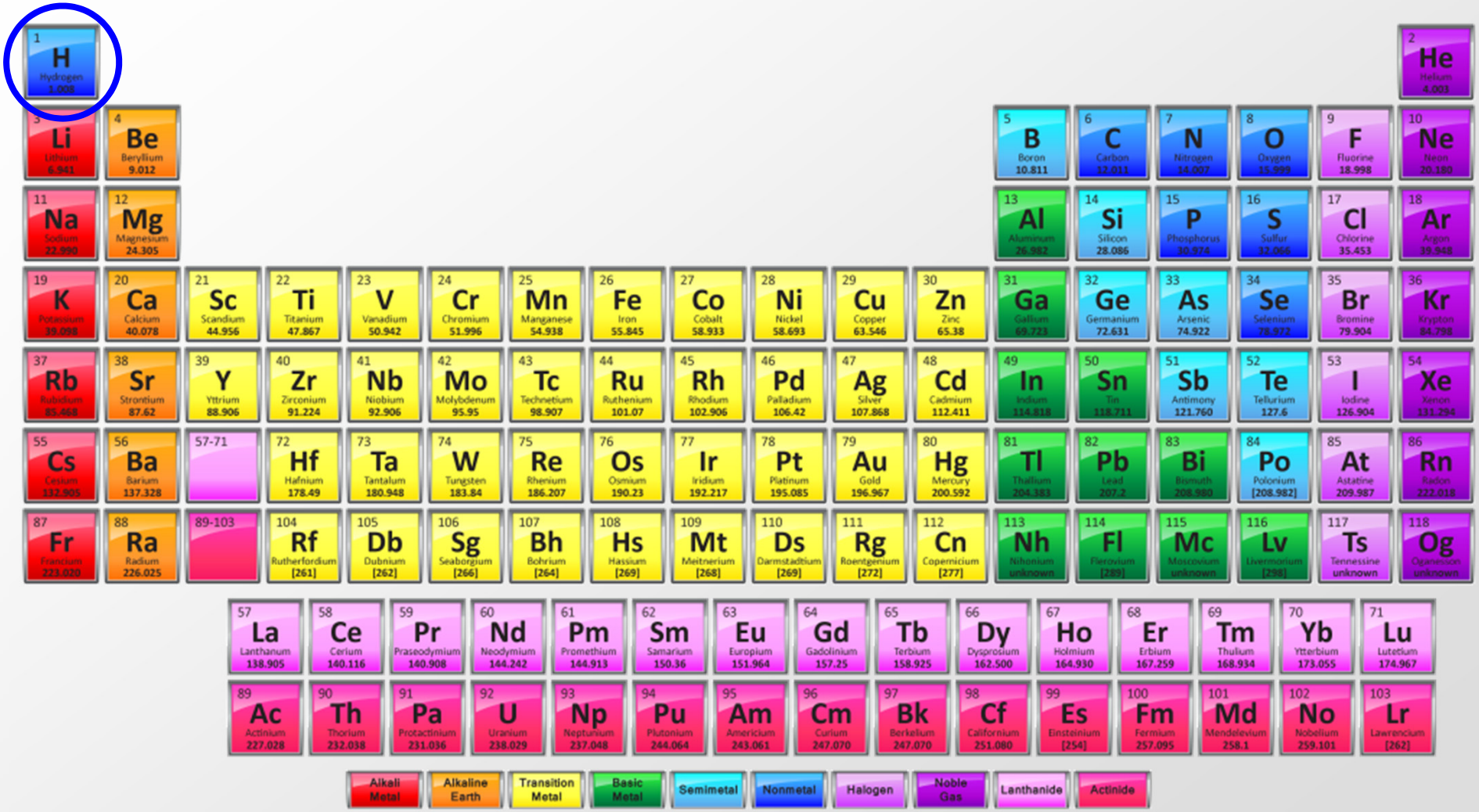
- Anomalije u 2. periodi - elementi ove periode imaju bitno manji radijus atoma od elemenata viših perioda što ima za posledicu to da se prvi element u grupi bitno razlikuje od ostalih
- Anomalije u 3. periodi - slično, ali manje izraženo
- Pravilo dijagonala - postoji sličnost između prvog elementa u grupi i drugog u narednoj (Li i Mg, Be i Al, B i Si) zbog sličnih jonskih potencijala (z_+/r_i) i elektronegativnosti (χ)
- Anomalije kod postprelaznih metala - Ga, Tl, Bi, As četvorougao - odnose se na smanjenu stabilnost jedinjenja sa višim oksidacionim brojem i na postojanje inertnog elektronskog para

OSOBINE POJEDINAČNIH ELEMENATA

- Maksimalni oksidacioni broj jednak je broju grupe (s-, d-elementi) ili broju grupe umanjenom za 10 (p-elementi).
- Minimalni oksidacioni broj jednak je 18 - broj grupe.
- Maksimalno naelektrisanje jona ne može biti veće od 3+.
- Ako element gradi više vrsta jedinjenja, onda porast oksidacionog broja znači :

porast kovalentnog karaktera veze pa i
porast kiselog karaktera oksida i
porast oksidacione moći jedinjenja

VODONIK


1 H Hydrogen 1.008
2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941
4 Be Beryllium 9.012
5 B Boron 10.811
6 C Carbon 12.011
7 N Nitrogen 14.007
8 O Oxygen 15.999
9 F Fluorine 18.998
10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990
12 Mg Magnesium 24.305
13 Al Aluminum 26.982
14 Si Silicon 28.086
15 P Phosphorus 30.974
16 S Sulfur 32.065
17 Cl Chlorine 35.453
18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098
20 Ca Calcium 40.078
21 Sc Scandium 44.956
22 Ti Titanium 47.867
23 V Vanadium 50.942
24 Cr Chromium 51.996
25 Mn Manganese 54.938
26 Fe Iron 55.845
27 Co Cobalt 58.933
28 Ni Nickel 58.693
29 Cu Copper 63.546
30 Zn Zinc 65.38
31 Ga Gallium 69.723
32 Ge Germanium 72.631
33 As Arsenic 74.922
34 Se Selenium 78.972
35 Br Bromine 79.904
36 Kr Krypton 84.798
37 Rb Rubidium 85.468
38 Sr Strontium 87.62
39 Y Yttrium 88.906
40 Zr Zirconium 91.224
41 Nb Niobium 92.906
42 Mo Molybdenum 95.95
43 Tc Technetium 98.907
44 Ru Ruthenium 101.07
45 Rh Rhodium 102.906
46 Pd Palladium 106.42
47 Ag Silver 107.868
48 Cd Cadmium 112.411
49 In Indium 114.818
50 Sn Tin 118.711
51 Sb Antimony 121.760
52 Te Tellurium 127.6
53 I Iodine 126.904
54 Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905
56 Ba Barium 137.328
57-71
72 Hf Hafnium 178.49
73 Ta Tantalum 180.948
74 W Tungsten 183.84
75 Re Rhenium 186.207
76 Os Osmium 190.23
77 Ir Iridium 192.217
78 Pt Platinum 195.085
79 Au Gold 196.967
80 Hg Mercury 200.592
81 Tl Thallium 204.383
82 Pb Lead 207.2
83 Bi Bismuth 208.980
84 Po Polonium [208.982]
85 At Astatine 209.987
86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020
88 Ra Radium 226.025
89-103
104 Rf Rutherfordium [261]
105 Db Dubnium [262]
106 Sg Seaborgium [266]
107 Bh Bohrium [264]
108 Hs Hassium [269]
109 Mt Meitnerium [268]
110 Ds Darmstadtium [269]
111 Rg Roentgenium [272]
112 Cn Copernicium [277]
113 Nh Nihonium unknown
114 Fl Flerovium [289]
115 Mc Moscovium unknown
116 Lv Livermorium [298]
117 Ts Tennessine unknown
118 Og Oganesson unknown
57 La Lanthanum 138.905
58 Ce Cerium 140.116
59 Pr Praseodymium 140.908
60 Nd Neodymium 144.242
61 Pm Promethium 144.913
62 Sm Samarium 150.36
63 Eu Europium 151.964
64 Gd Gadolinium 157.25
65 Tb Terbium 158.925
66 Dy Dysprosium 162.500
67 Ho Holmium 164.930
68 Er Erbium 167.259
69 Tm Thulium 168.934
70 Yb Ytterbium 173.055
71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium 227.028
90 Th Thorium 232.038
91 Pa Protactinium 231.036
92 U Uranium 238.029
93 Np Neptunium 237.048
94 Pu Plutonium 244.064
95 Am Americium 243.061
96 Cm Curium 247.070
97 Bk Berkelium 247.070
98 Cf Californium 251.080
99 Es Einsteinium [254]
100 Fm Fermium 257.095
101 Md Mendelevium 258.1
102 No Nobelium 259.101
103 Lr Lawrencium [262]
Alkali Metal
Alkaline Earth
Transition Metal
Basic Metal
Semimetal
Nonmetal
Halogen
Noble Gas
Lanthanide
Actinide

VODONIK

Nalaženje: Najrasprostranjeniji element u Vasioni (88,6 at.%), na trećem mestu na Zemlji iza O i Si (15 at.%)

$1s^1$: Stabilnu elektronsku konfiguraciju postiže otpuštanjem ili primanjem $1e^-$ zbog čega pokazuje sličnosti i sa alkalnim metalima i sa halogenim elementima pa se ne svrstava se ni u 1. ni u 17. grupu PSE već se razmatra se posebno

Argumenti ZA pripadnost

alkalnim metalima:
ns^1 konfiguracija
najčešće oks. stanje +I

halogenim elementima:
nemetal je
dvoatomni molekul

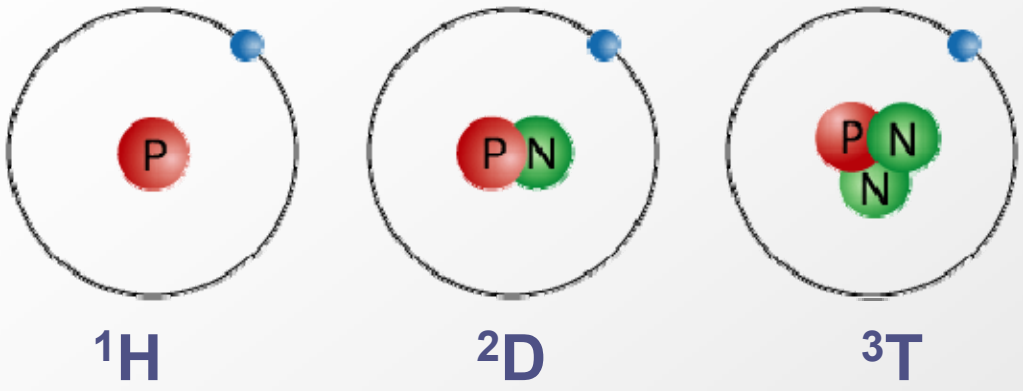
Argumenti PROTIV pripadnosti

alkalnim metalima:
nije metal
velika E_i

halogenim elementima:
H^--jon nestabilan
mali E_{ae}

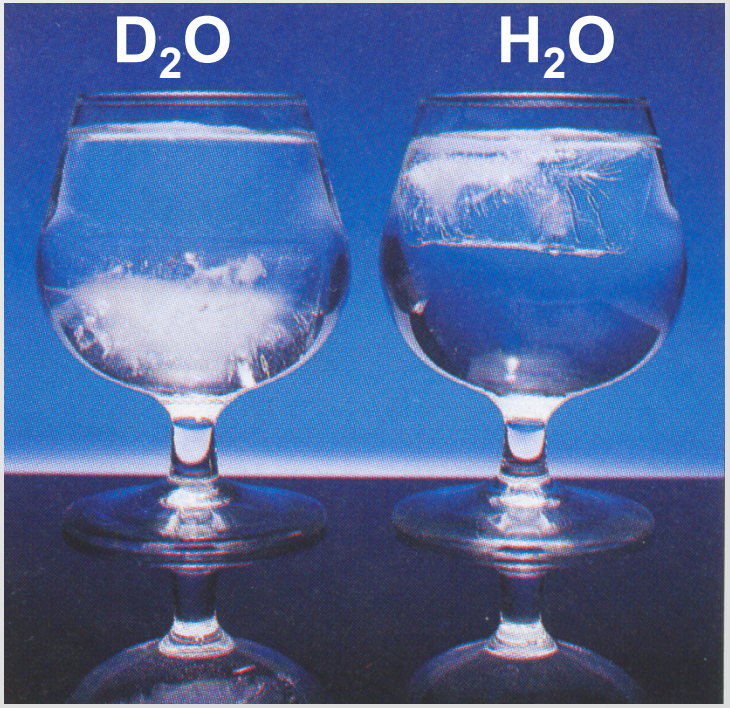
VODONIK

Izotopi: protijum, deuterijum i tricijum:



- 1 atom D na 6500 atoma H
- 1 atom T na 10^{18} atoma H
- Relativne atomske mase

H, D i T stoje u odnosu 1:2:3 - velike razlike u fizičkim osobinama!



VODONIK - H_2

Fizička svojstva:
- dvoatomski gas bez boje, mirisa i ukusa
- niske t_t (-259 °C) i t_k (-253 °C) zbog slabih Londonovih (međumolekulskih) sila između malih nepolarnih molekula

Hemijska svojstva:
- iako je energija H-H veze velika ($E_{H\text{-}H}$ = 436 kJ mol^{-1}), prilično je reaktivan jer gradi jedinjenja sa skoro svim elementima PSE

Primena:
- za sintezu NH_3, HCl, CH_3OH
- kao gorivo - tehnologija u razvoju: nema zagađujućih gasova: vodonik reaguje sa kiseonikom iz vazduha dajući vodu, a ne CO_2, NO ili SO_2
- za dobijanje margarina - hidrogenovanjem se nezasićena organska jedinjenja prevode u zasićena
- kao redukciono sredstvo i to je nascentni još jače (kad ne može drugačije zbog opasnosti od praskavog gasa)

Laboratorijsko dobijanje:

- Metal sa negativnim elektrodnim potencijalom i kiselina koja nema oksidaciona svojstva (HCl, razblaž. H_2SO_4), npr:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2(g)$$

- Cink ili aluminijum sa natrijum-hidroksidom, npr:

$$2Al + 6H_2O + 2OH^- \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2(g)$$

- Alkalni metal sa vodom, npr:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2(g)$$

- Rekcijom hidrida alkalnih i zemnoalkalnih metala sa vodom, npr:

$$NaH + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2(g)$$

Industrijsko dobijanje:

- Reakcijom između ugljovodonika (CH_4, C_3H_8, C_4H_{10}, ...) i vodene pare:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow[Ni]{900\ ^oC} 3H_2(g) + CO(g)$$

$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow[Fe_2O_3]{400\ ^oC} H_2(g) + CO_2(g)$$

dovoljno čist za industrijsku upotrebu

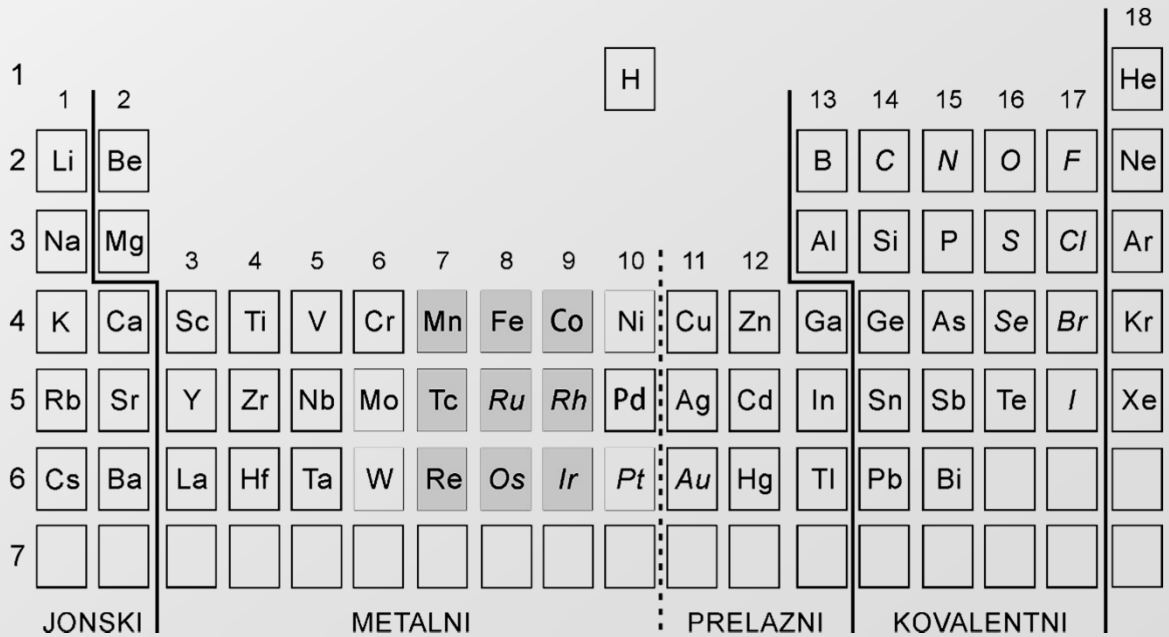
apsorbuje se u rastvorima baza ili K_2CO_3

- Elektrolizom vode uz dodatak elektrolita - skup postupak, ali se dobija vrlo čist H_2

HIDRIDI

Hidridi su binarna jedinjenja vodonika (kiseonične kiseline i baze jesu jedinjenja H, ali nisu hidridi), koji se prema tipu hemijske veze (χ(H) = 2,1) dele se na:

- KOVALENTNE - hidridi elemenata 13-17. grupe PSE; u njima H ima oks. br. **I**
- JONSKE- hidridi elemenata 1. i 2. grupe PSE; u njima H ima oks. br. **-I**
- METALNE
- PRELAZNE



HIDRIDI

Kovalentni hidridi - hidridi nemetala, tj. hidridi desnog dela PSE; veza između H i nemetala je kovalentna, a H ima oks. br. I

- mnogi su kiseline (HCl, H_2S...), a jačina tih kiselina raste sa porastom *Z* graditelja kiseline
- neki su baze (NH_3, PH_3)

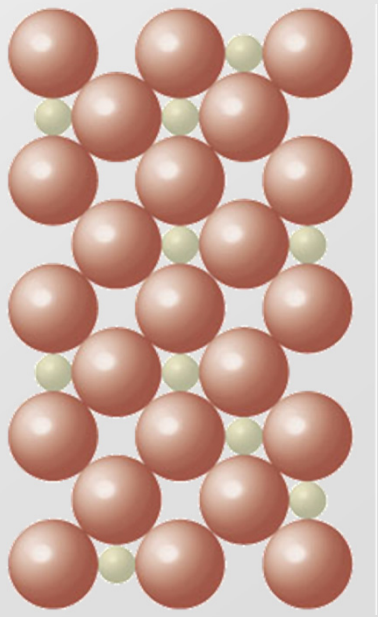
Jonski hidridi - hidridi alkalnih (MH) i zemnoalkalnih (MH_2) metala; veza između H i metala je jonska, a H ima oks. br. -I

- prisustvo H^--jona (veliki i nestabilan jer ima $1p^+$, a $2e^-$) dokazano je elektrolizom rastopa LiH kada se vodonik dobija na pozitivnoj elektrodi, A(+): $2H^-(l) \rightarrow H_2(g) + 2e^-$ što znači da se u rastopu nalazio u obliku anjona
- ne smeju se stavljati u vodene rastvore jer su jaka red. sredstva pa se raspadaju: $NaH + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2(g)$

HIDRIDI

Metalni (intersticijski) hidridi - hidridi prelaznih metala u kojima vodonik, obično kao atom, popunjava šupljine (intersticije) u kristalnoj rešetki metala

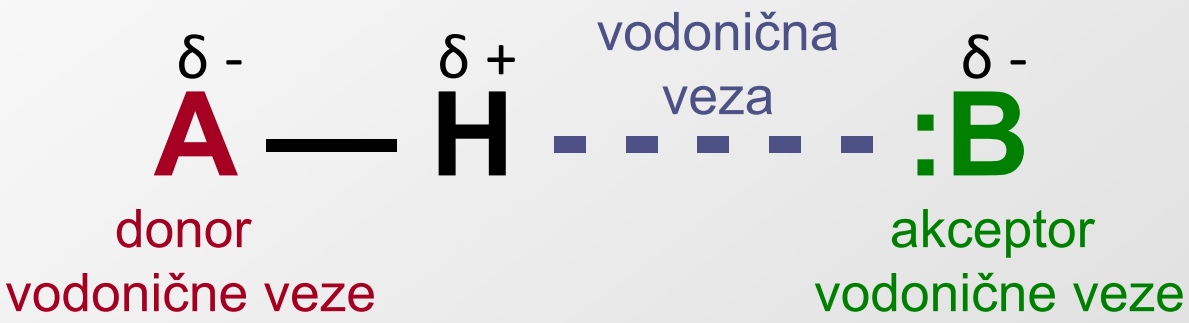
- nestehiometrijska jedinjenja, tj. spadaju u bertolide (odnos metala i H ne mora da bude ceo broj: $LaH_{2,87}$, $YbH_{2,55}$), a može i da varira ($PdH_{0,6-0,8}$)
- veza je slaba, najverovatnije metalna, jer izgledaju kao sam metal, a mogu se i kovati
- redukciona sredstva
- postoji mogućnost skladištenja H_2, jer ga lako otpuštaju



Prelazni hidridi - između metalnih i kovalentnih

VODONIČNA VEZA

Vodonična veza - predstavlja privlačnu interakciju između atoma **H** u jednom i atoma elektronegativnih elemenata (**F**, **O** ili **N**) u drugom molekulu. Uslov je da ti atomi F, O ili N imaju bar 1 slobodan elektronski par.

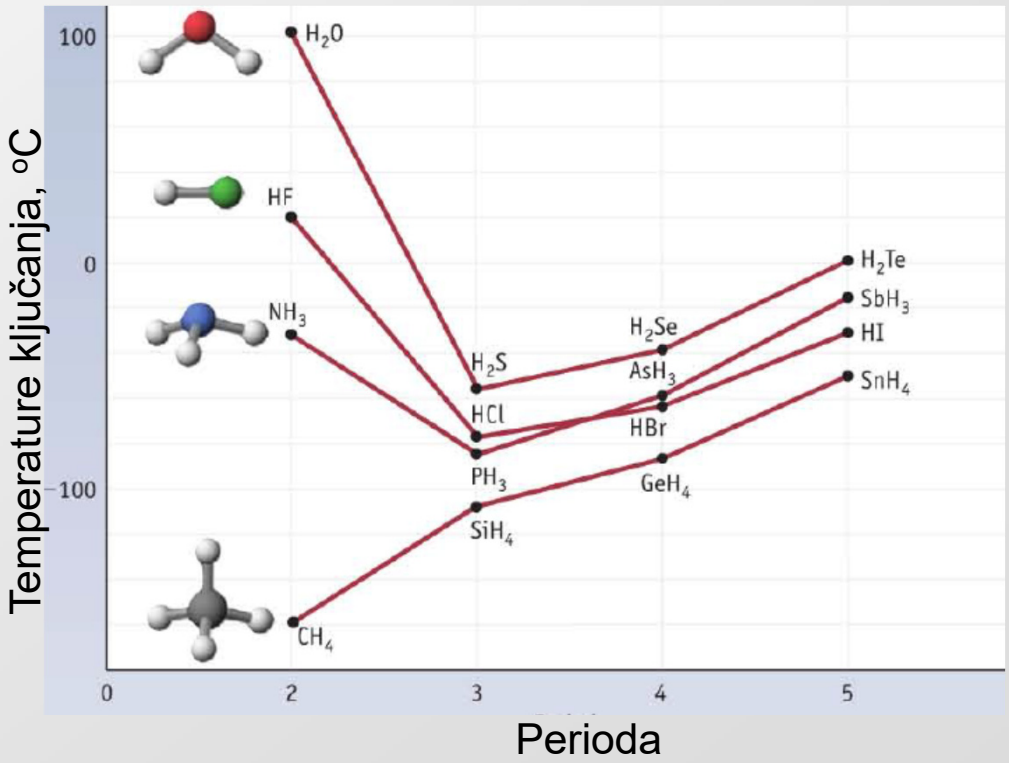


- Energija vodoničnih veza iznosi od 10 do 60 kJ mol^{-1}. Izuzetak je HF gde može biti čak 200 kJ mol^{-1}, a kod koga vodonične veze postoje čak i u gasovitom stanju!

VODONIČNA VEZA

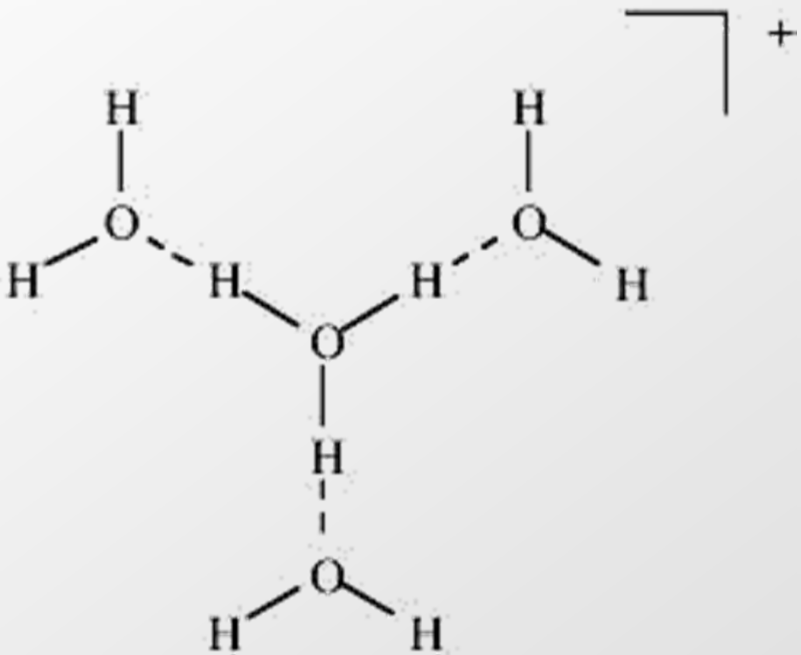
- Postoji u svim vodenim rastvorima (uključujući rastvore kiselina i baza) kao i u aminokiselinama (sadrže kombinaciju N i O), a zaslužne su za povezivanje lanaca RNK i DNK i za pakovanje molekula u čvrstom stanju

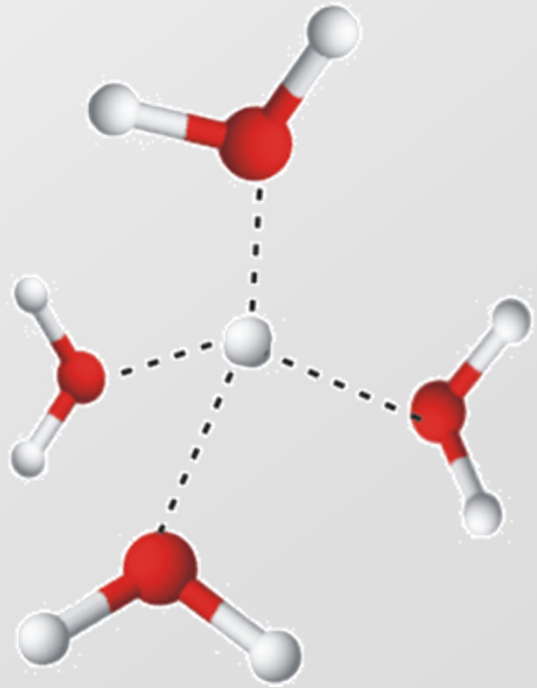
- Postojanje vodonične veze ima veliki uticaj na fizička svojstva, npr: temperature ključanja:



VODONIČNA VEZA

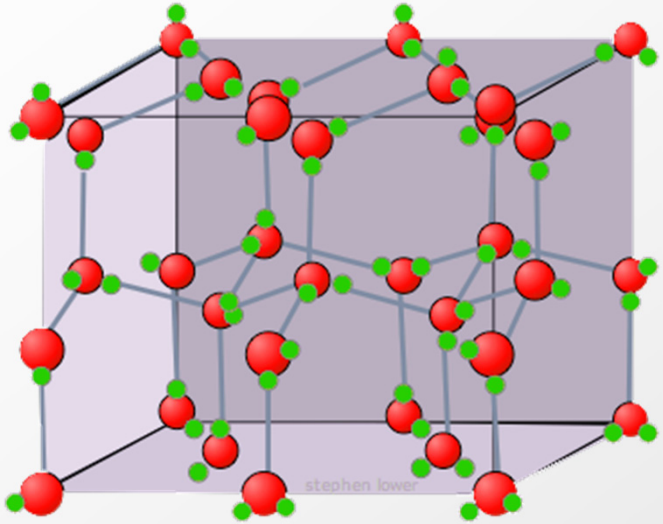
- H^+ kao nezavisan proton ne postoji, ali se u vodi i vodenim rastvorima obično ističe postojanje jona H_3O^+-jona, ali je i on malo verovatan. Pravilnije bi bilo pisati $H_3O^+ \cdot (H_2O)_x$ (hidratisani oksonijum-jon pogrešno nazivan hidronijum-jonom) čime se pokrivaju moguće jonske vrste: $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ od kojih je $H_9O_4^+$ najverovatnija.

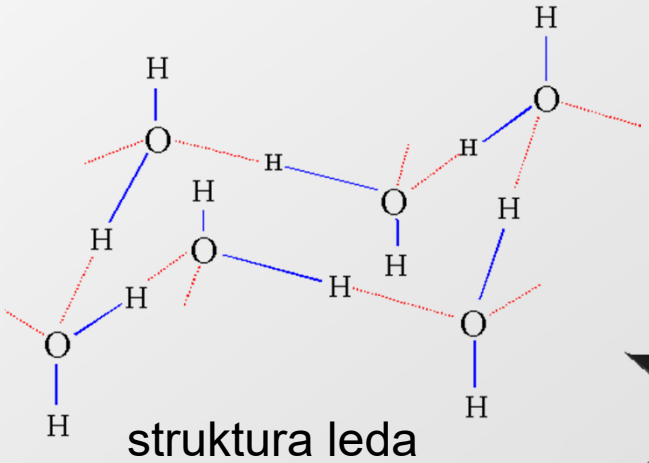




VODONIČNA VEZA

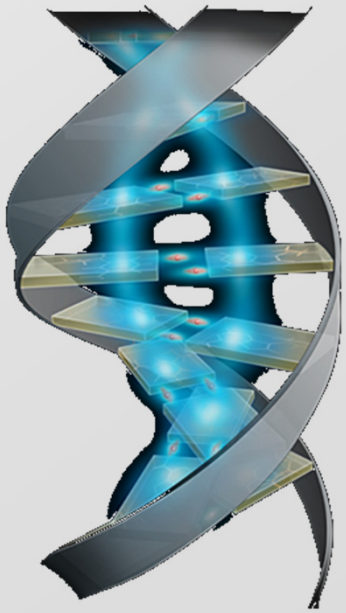
- Uticaj na živi svet: kad ne bi bilo vodoničnih veza led bi se topio na -100°C, a temperatura ključanja vode bi iznosila -90°C!



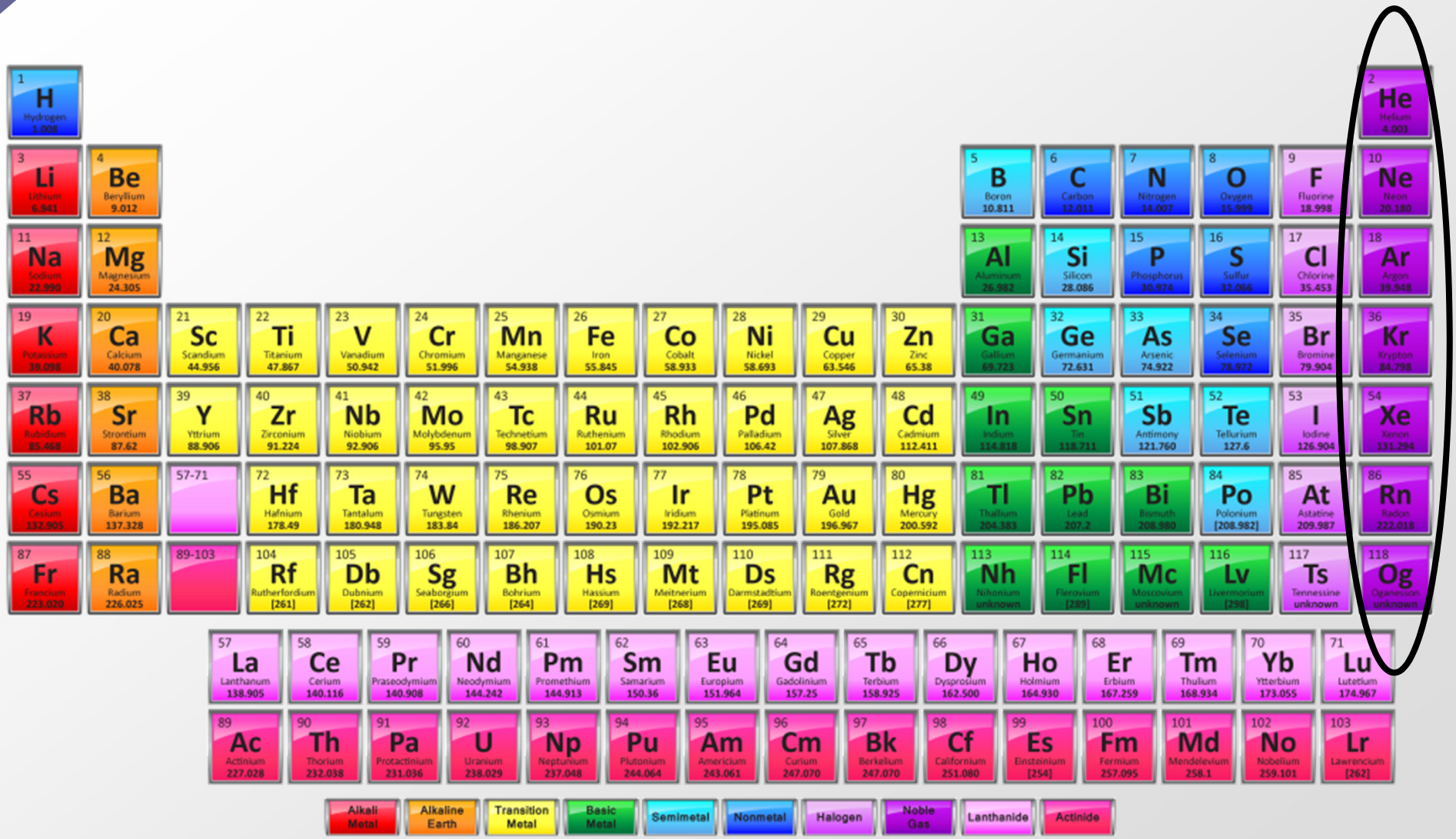


struktura leda

- Uticaj na živi svet: stvaranje dvostrukih lanaca DNK i RNK



PLEMENITI GASOVI



PLEMENITI GASOVI

Nalaženje: He je drugi najrasprostranjeniji element u Vasioni (11 at.%), dok je na Zemlji redosled Ar (0,93 vol.%), Ne, He, Xe, Kr, Xe (ukupno manje od 0,002 vol.%)

$1s^2$ (He) **ns^2np^6** (ostali)**:** u osnovnom stanju već imaju stabilnu elektronsku konfiguraciju što ih čini izrazito nereaktivnim te se u elementarnom stanju nalaze u obliku monoatomskih molekula

Primena:
- za održavanje „inertne" atmosfere (Ar) kad god želi da se spreči reakcija sa O_2,
- za hlađenje (tečni He) do 4 K,
- za punjenje sijalica (Ar, Kr),
- za svetleće reklame (Ne, Ar),
- u proizvodnji lasera (Ar, Kr, Xe),
- za punjenje balona (He),
- smešu O_2 i He dišu ronioci

PLEMENITI GASOVI

Fizička svojstva:
- gasovi bez boje, mirisa i ukusa
- niske t_t i t_k zbog slabih Londonovih (međumolekulskih) sila između jednoatomskih molekula; niz grupu sile rastu (He nikad čvrst)

Hemijska svojstva:
- inertni

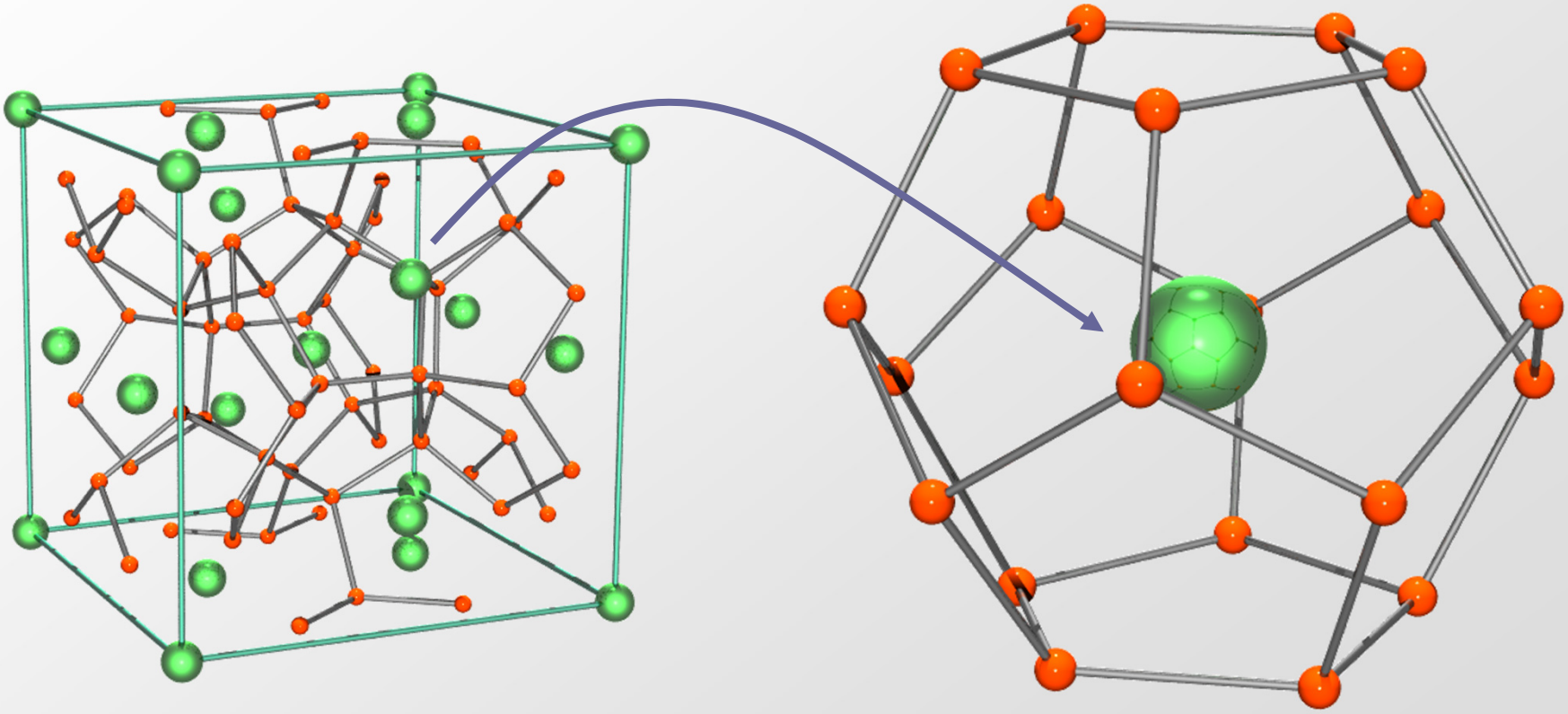
Laboratorijsko dobijanje:
- ne postoji već se koriste boce u slučaju potrebe za određenim plemenitim gasom

Industrijsko dobijanje:
- frakciona destilacija tečnog vazduha uz dobijanje O_2 i N_2
- frakciona destilacija prirodnog gasa

Jedinjenja:
- klatrati
- prava jedinjenja Xe i Kr i to sa F i O

KLATRATI

Klatrati nisu prava jedinjenja - plemeniti gasovi se mogu uvući u šupljine koje postoje u ledu ukoliko se voda smrzne u atmosferi nekog plemenitog gasa



PRAVA JEDINJENJA

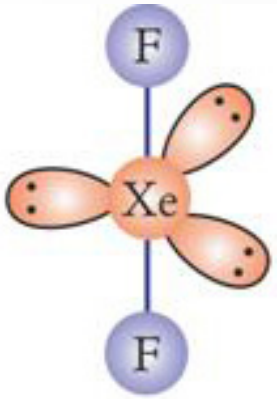
- Prvo sintetisano jedinjenje bilo je $Xe[PtF_6]$ dobijeno slučajno nakon što je uočeno da elementarni kiseonik može da gradi jedinjenje: $PtF_6 + O_2 \rightarrow O_2^+[PtF_6]^-$, a poznato je da su energije jonizacije Xe i O_2 bliske

- Nakon toga dobijeno je više stotina jedinjenja Xe i Kr, ali uglavnom samo sa najelektronegativnijim elementima (F i O); jedinjenja bez praktičnog značaja

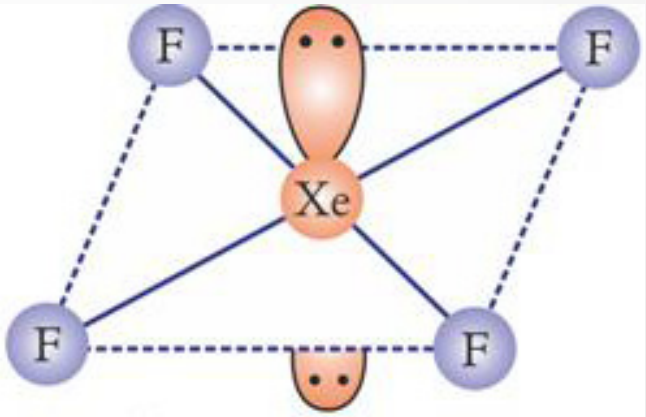
Xe→O veza	**Xe–F** veza
koordinativna veza	jednostruka
Xe donor el. para	kovalentna veza
ne moraju se rasparivati e^-	moraju se rasparivati e^-

dolazi do hibridizacije

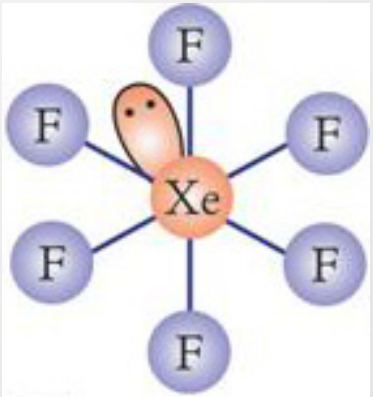
PRAVA JEDINJENJA



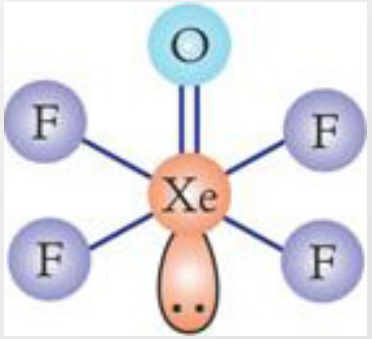
XeF_2
sp^3d hibridizacija
linearan



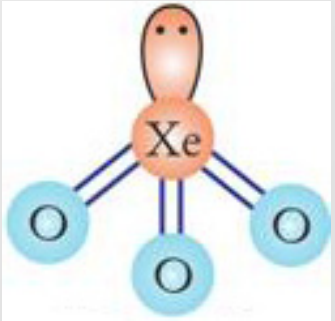
XeF_4
sp^3d^2 hibridizacija
kvadratno-planaran



XeF_6
sp^3d^3 hibridizacija
deformisani oktaedar



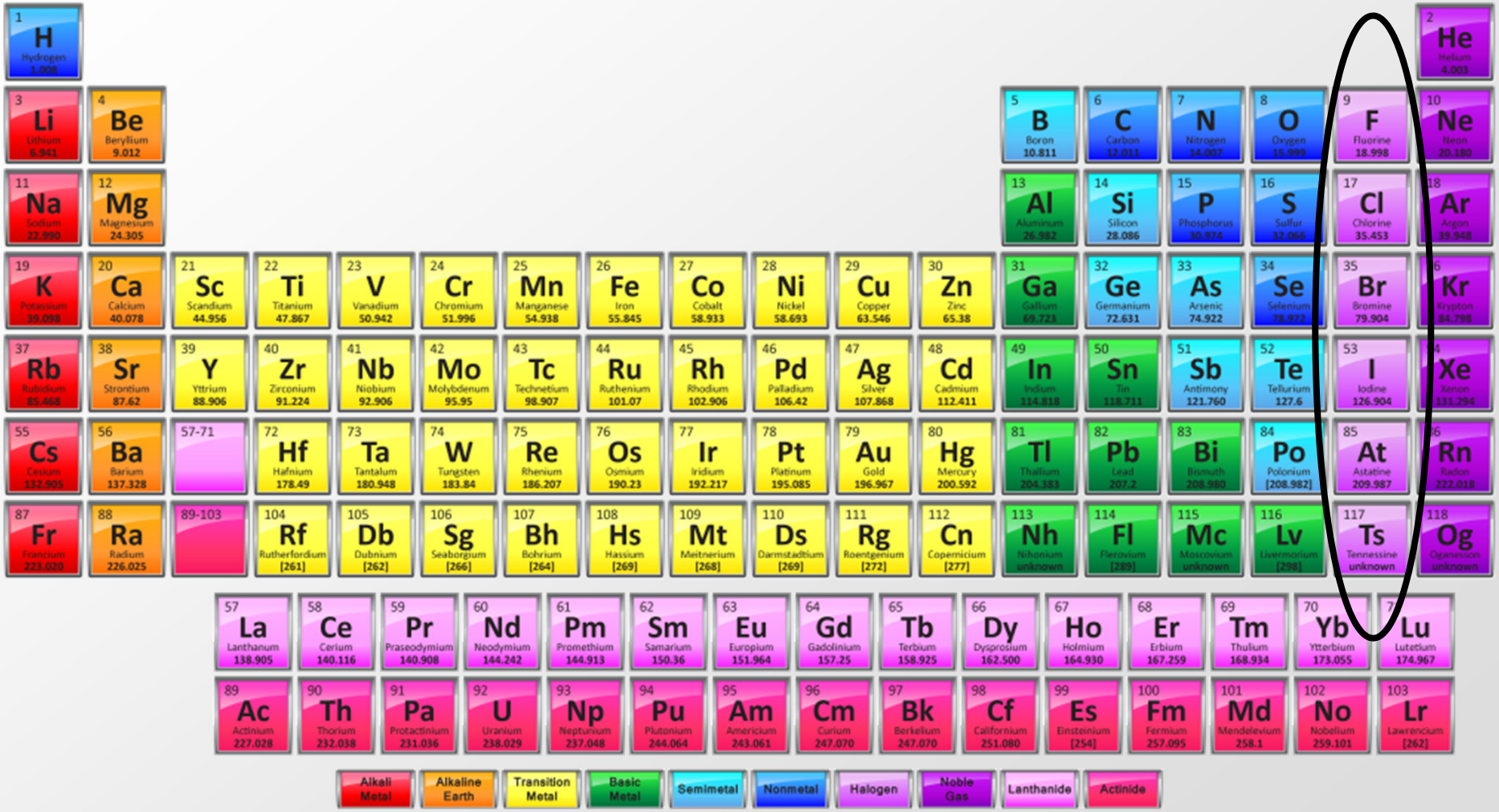
$XeOF_4$
sp^3d^2 hibridizacija
kvadratno-piramidalni



XeO_3
sp^3 hibridizacija
trigonalno-piramidalni

HALOGENI (X)

halos (so) **+** **genos** (graditi)



HALOGENI

Nalaženje: to su najreaktivniji elementi u PSE pa se u prirodi ne mogu naći u elementarnom stanju:

F^- u CaF_2, $Ca_5(PO_4)_3F$

Cl^- u NaCl, KCl i morskoj vodi

Br^- u slanim vodama

I^- u slanim vodama, IO_3^- uz čilsku šalitru ($NaNO_3$)

Fizička svojstva: u element. stanju dvoatomni molekuli X_2:

Fluor - svetložuti gas
(t_t= -220 °C, t_k= -188 °C)

Hlor - zelenožuti gas
(t_t= -101 °C, t_k= -34 °C)

Brom - smeđa uljasta tečnost
(t_t= -7 °C, t_k= 60 °C)

Jod - čvrsta ljubičasta supstanca metalnog izgleda
(t_t=114 °C, t_k=185 °C)

Astat - radiokativni element, vrlo redak

Tenesin - veštački dobijen element (metal)

HALOGENI

ns^2np^5: stabilnu elektronsku konfiguraciju narednog plemenitog gasa postižu primanjem $1e^-$ ili stvaranjem jedne kovalentne veze zbog čega im je najstabilnije oks. stanje -I (kod F jedino moguće)

Oksidaciona stanja: -I, I, III, V, VII

Primena: F_2
- za dobijanje UF_6 za goriva za nuklearne reaktore
- za sintezu fluorida, fluoroorganskih jedinjenja...
- u proizvodnji teflona, $–(CF_2–CF_2)_n–$

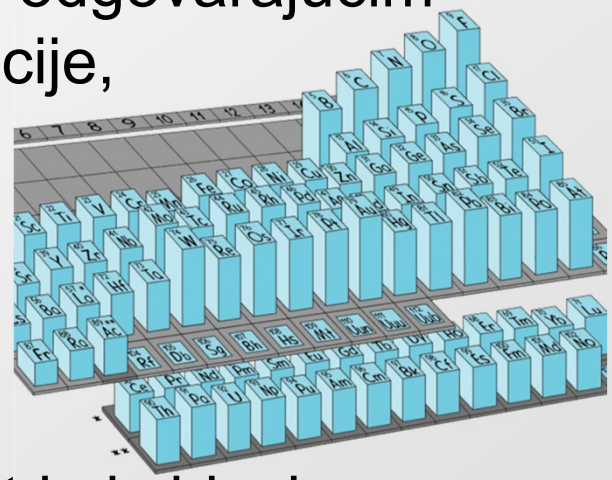
Cl_2
- u sintezi hlorida, organskih jedinjenja...
- u proizvodnji PVC ($C_2H_4Cl_2$ je sirovina)
- sredstvo za beljenje, dezinfekciju, hlorisanje H_2O

Br_2
- u sintezi org. jedinjenja (dodaci benzinu)
- u proizvodnji pesticida

I_2
- u sintezi org. jedinjenja
- sredstvo za dezinfekciju

HALOGENI

Poređenje sa ostalim elementima PSE: U odgovarajućim periodama imaju **najveće** energije jonizacije, **najveće** elektronegativnosti i **najveći** afinitet prema elektronu.



Redoks svojstva: Fluor i hlor su jaka oksidaciona sredstva, a brom i jod umereno jaka. Niz grupu opada i reaktivnost i oksidaciona sposobnost:

$$F_2(g) + 2Cl^-(aq) \rightarrow 2F^-(aq) + Cl_2(g)$$

$$F_2(g) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2F^-(aq) + Br_2(l)$$

$$F_2(g) + 2I^-(aq) \rightarrow 2F^-(aq) + I_2(s)$$

$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(l)$$

$$Cl_2(g) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s)$$

$$Br_2(l) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Br^-(aq) + I_2(s)$$

$$E^{\ominus}: \quad F_2 >> Cl_2 > Br_2 > I_2$$

Rastvorljivost u organskim rastvaračima: nepolarni su pa se dobro rastvaraju u rastvaračima kao što su benzen i hloroform

Rastvorljivost u H_2O:

- slabo se rastvaraju u vodi, a pri tom rastvaranju nastaju hlorna, bromna, jodna voda (npr. rastvor Cl_2 u H_2O se zove hlorna voda)
- disproporcionišu se u hladnoj vodi:

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HXO + HX$$

$$\overset{0}{X} \xrightarrow{-1e^-} \overset{I}{X}$$

$$\overset{0}{X} \xrightarrow{+1e^-} \overset{-I}{X}$$

pH<7

- disproporcionišu se i u toploj vodi, tj. reakcija ide dalje:

$$3HXO \rightleftharpoons HXO_3 + 2HX$$

$$\overset{I}{X} \xrightarrow{-4e^-} \overset{V}{X}$$

$$\overset{I}{X} \xrightarrow{+2e^-} \overset{-I}{X} \quad /\cdot 2$$

FLUOR, F_2

Specifičnost: zbog malih dimenzija atoma F i jona F^-:

- ubedljivo najreaktivniji od svih elemenata,
- najelektronegativniji element,
- najjače O.S. (najveća vrednost $E^\ominus$), ali
- nema najveći afinitet prema e^-

(veza F-F slabija je od veze Cl-Cl i Br-Br)

Industrijsko dobijanje: elektrolizom rastopa njegovih soli

Reakcije:

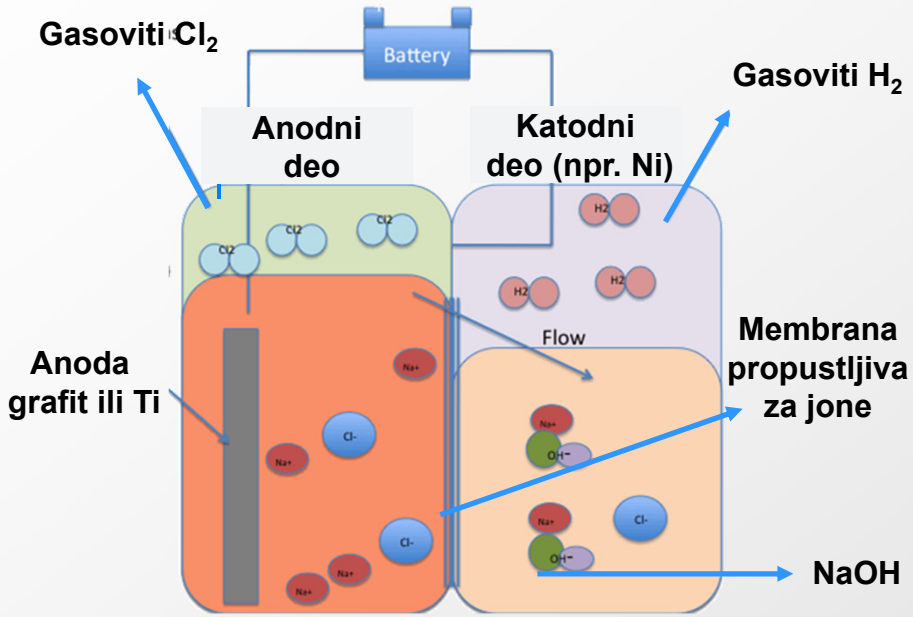
- sa vodom može dati i ozon i kiseonik

$$2\mathbf{F_2}(g) + 2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4HF(aq)$$

$$3\mathbf{F_2}(g) + 3H_2O(l) \rightarrow O_3(g) + 6HF(aq)$$

HLOR, Cl_2

Industrijsko dobijanje: elektrolizom rastopa ili rastvora koji sadrži Cl^--jone, npr. rastvora NaCl:



$$A(+): 2Cl^- \rightarrow \mathbf{Cl_2} + 2e^-$$

$$K(-): 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Laboratorijsko dobijanje: dejstvom jakih O.S. (MnO_2, PbO_2, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$) na koncentrovanu HCl, npr:

$$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow \mathbf{Cl_2}(g) + Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$

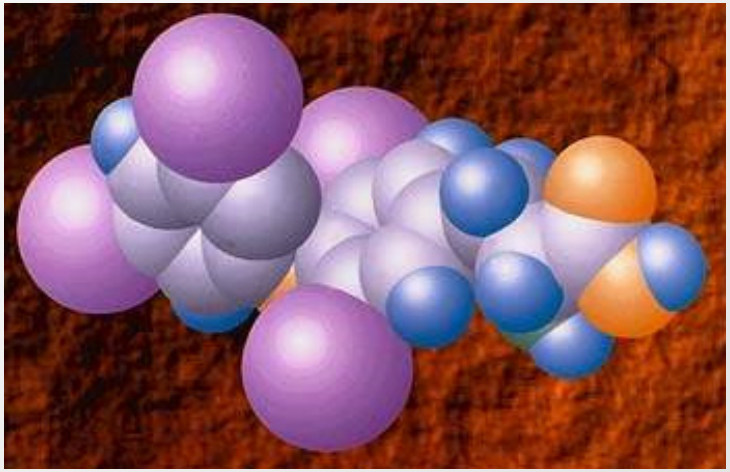
BROM, Br_2

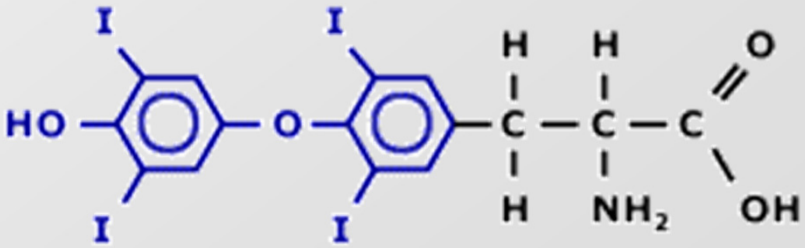
Laboratorijsko dobijanje: $Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + \mathbf{Br_2}(l)$

JOD, I_2

Laboratorijsko dobijanje: $Cl_2(g) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + \mathbf{I_2}(l)$ jod sa skrobom gradi adiciono jedinjenje tamno plave boje što se koristi kao dokaz za jod

- ulazi u sastav hormona štitne žlezde T4 (tiroksin)





OKSIDACIONI BROJ -I

U ovu grupu jedinjenja spadaju:

halogenovodonici, **HX**(g) (t_k(HF)=19,5 °C);
halogenovodonične kiseline, **HX**(aq);
halogenidi (soli halogenovodoničnih kiselina), **X^-**

Dobijanje halogenovodonika:

- Odgovarajuća so i kiselina (H_2SO_4 za dobijanje HF i HCl, a H_3PO_4 za dobijanje HBr i HI), npr:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(konc) \rightarrow 2HF(g) + CaSO_4(s)$$

$$6KBr(s) + 2H_3PO_4(konc) \rightarrow 6HBr(g) + 2K_3PO_4(s)$$

- Direktnom sintezom H_2 i X_2 (izuzetak HF)

$$H_2(g) + X_2(g) \rightleftharpoons 2HX(g)$$

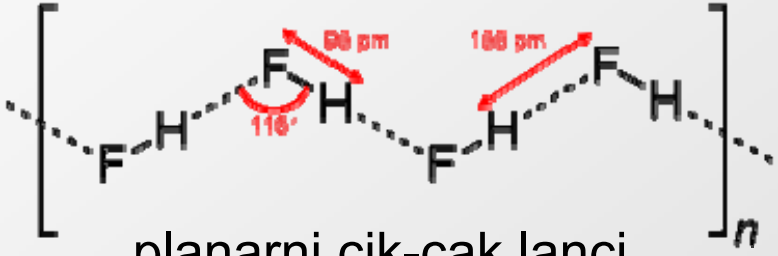
OKSIDACIONI BROJ -I

Halogenovodonične kiseline:

- **HCl**, **HBr** i **HI** su vrlo jake kiseline: $K_a \approx 10^3$ (jačina kiselina raste u nizu: HCl < HBr < HI jer slabi H-X veza)
- dok je **HF** je slaba kiselina: $K_a = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$ zbog vrlo jake H-F veze što znači da F^--jon hidrolizuje: $\mathbf{F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-}$
- HF je jedina kiselina koja rastvara SiO_2 i staklo!

$$\mathbf{SiO_2(s) + 4HF(aq) \rightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l)}$$

- HF visoke t_t i t_k zbog izuzetno jakih vodoničnih veza:



planarni cik-cak lanci
u čvrstom stanju

$\mathbf{(HF)_6}$
heksameri
u gasovitom stanju

$$HF(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons \mathbf{HF_2^-}(aq)$$

$$K \approx 10^{-1}$$

hidrogendifluorid-jon
u vodenim rastvorima
„kiseli fluoridi"

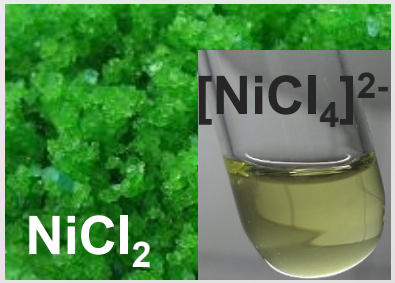
OKSIDACIONI BROJ -I

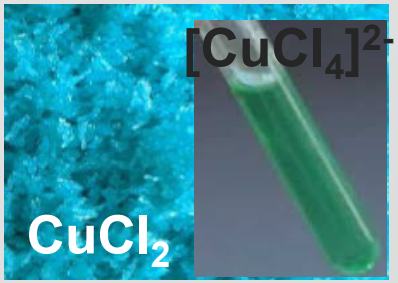
Halogenidi:

- Većina hlorida, bromida i jodida je dobro rastvorljiva u vodi, a većina fluorida je nerastvorljiva
- Dokazne reakcije su taloženje AgX:

$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow$ **AgCl**(s) beli talog
$Ag^+(aq) + Br^-(aq) \rightarrow$ **AgBr**(s) bledožuti talog
$Ag^+(aq) + I^-(aq) \rightarrow$ **AgI**(s) žuti talog

- **X^-** imaju 4 elektronska para i ponašaju se kao ligandi (slabo ligandno polje) gradeći tetraedarske komplekse $[MX_4]^{2-}$ sa Co^{2+}, Ni^{2+} i Cu^{2+}-jonima





JEDINJENJA SA POZITIVNIM OKS. BROJEVIMA

Jedinjenja sa kiseonikom:

- Binarna jedinjenja sa kiseonikom nemaju neku važnost, osim **Cl_2O** i **ClO_2**, koji se u industriji koriste kao oksidaciona sredstva

- **ClO_2** je jedno od retkih jedinjenja u kome neki od halogena ima paran oksidacioni broj

- **Cl_2O** (anhidrid hipohloraste kiseline) se koristi i kao sredstvo za beljenje

$$Cl_2O(g) + H_2O \rightleftharpoons 2HClO$$

JEDINJENJA SA POZITIVNIM OKS. BROJEVIMA

Oksokiseline i soli:

Oks. br. X	Formula kiseline	Naziv kiseline	Formula soli	Naziv soli
I	HXO	hipohalogenasta	XO^-	hipohalogeniti
III	HXO_2	halogenasta	XO_2^-	halogeniti
V	HXO_3	halogena	XO_3^-	halogenati
VII	HXO_4	perhalogena	XO_4^-	perhalogenati

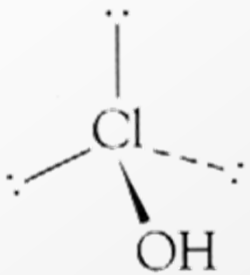
X = Cl:

Oks. br. X	Formula kiseline	Naziv kiseline	Formula soli	Naziv soli
I	$HClO$	hipohlorasta	ClO^-	hipohloriti
III	$HClO_2$	hlorasta	ClO_2^-	hloriti
V	$HClO_3$	hlorna	ClO_3^-	hlorati
VII	$HClO_4$	perhlorna	ClO_4^-	perhlorati

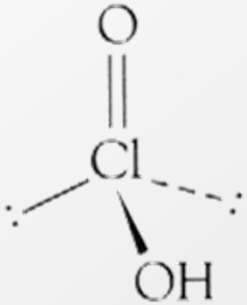
JEDINJENJA SA POZITIVNIM OKS. BROJEVIMA

Oksokiseline i soli:

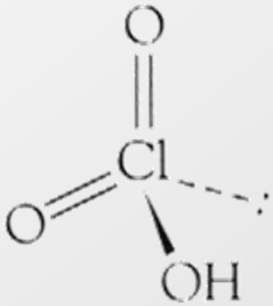
- Tetraedarski raspored atoma O i slobodnih elektronskih parova (ako postoje) oko X:



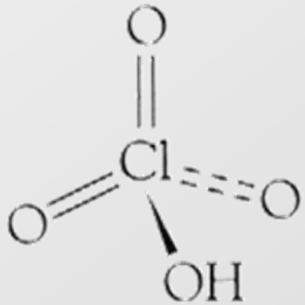
HClO
hipohlorasta



$HClO_2$
hlorasta



$HClO_3$
hlorna

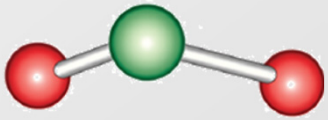


$HClO_4$
perhlorna

linearna geometrija

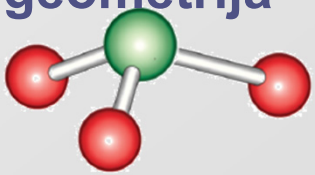
ClO^-
hipohlorit

ugaona geometrija



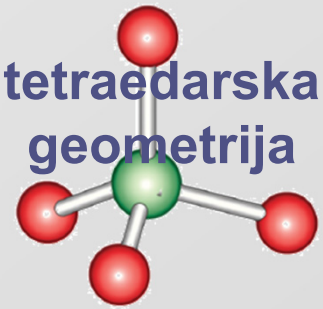
ClO_2^-
hlorit

piramidalna geometrija



ClO_3^-
hlorat

tetraedarska geometrija



ClO_4^-
perhlorat

JEDINJENJA SA POZITIVNIM OKS. BROJEVIMA

Jačina oksokiselina:

- Sa porastom oksidacionog broja X raste jačina oksokiselina što se može objasniti Polingovim pravilom (važi uopšte za sve elemente PSE koji grade kiseline u više oks. stanja):

za oksokiselinu H_xXO_y, $y - x$ može biti:

3	vrlo jaka kiselina
2	jaka kiselina
1	slaba kiselina
0	vrlo slaba kiselina

- Za isti oksidacioni broj X jačina oksokiselina raste u nizu: I < Br < Cl

Oksidaciona svojstva oksokiselina:

- Sva ova jedinjenja su oksidaciona sredstva jer teže da pređu u oks. stanje -I, što je u kiseloj sredini još naglašenije

JEDINJENJA SA POZITIVNIM OKS. BROJEVIMA

Oksidacioni broj I:

- Disproporcionisanje halogena u vodi:

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + \mathbf{HXO}$$

- Disproporcionisanje halogena u rastvoru baza:

$$X_2 + 2OH^- \rightarrow \mathbf{XO^-} + X^- + H_2O$$

(ClO^- je varikina)

Oksidacioni broj III:

- Najmanje važan; $HClO_2$ postoji, $HBrO_2$ je pod znakom pitanja, HIO_2 nikad nije dobijena; soli postoje

Oksidacioni broj V:

- Disproporcionisanje halogena u vrelim rastvorima baza:

$$3X_2 + 6OH^- \rightleftharpoons 5X^- + \mathbf{XO_3^-} + H_2O$$

- Sinproporcionisanje halogenata i halogenida u kiseloj sredini:

$$\mathbf{XO_3^-} + 5X^- + 6H^+ \rightarrow 3X_2 + 3H_2O$$

JEDINJENJA SA POZITIVNIM OKS. BROJEVIMA

Oksidacioni broj V:

- Hlorati alkalnih metala se razlažu pri žarenju:

$$4\mathbf{KClO_3} \xrightarrow{t} KCl + 3KClO_4 \text{ (bez katalizatora)}$$

$$2\mathbf{KClO_3} \xrightarrow{t} 2KCl + 3O_2 \text{ (sa katalizatorom)}$$

Oksidacioni broj VII:

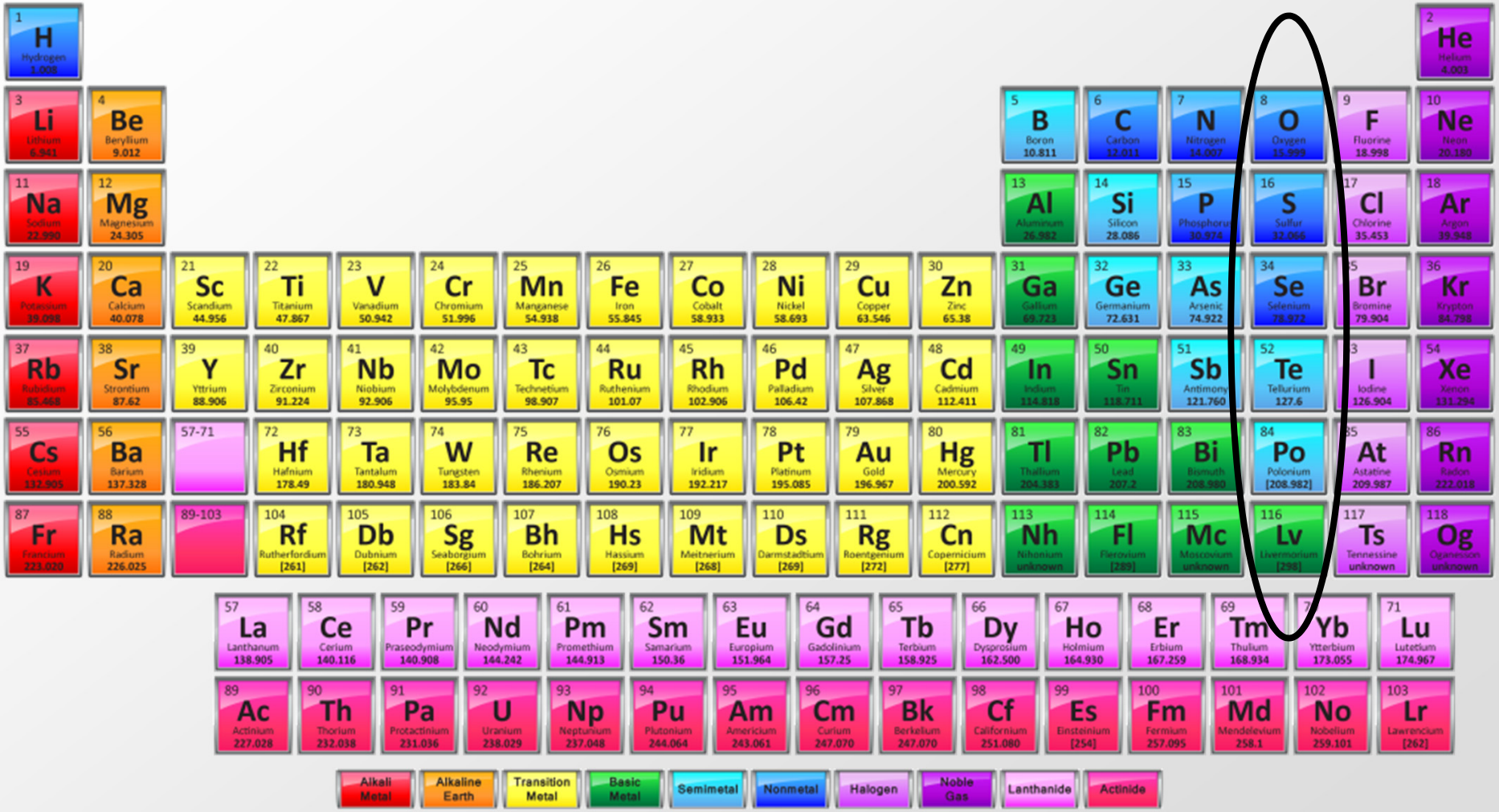
- $HClO_4$ je jedna od najjačih neorganskih kiselina
- Opasna jer u kontaktu s organskim supstancama eksplodira
- Najvažnija so je NH_4ClO_4, koja je sastojak raketnog goriva (70 % NH_4ClO_4, ostatak je prah Al) pa tako „Space Shuttle" koristi 700 t NH_4ClO_4

$$10Al(s) + 6\mathbf{NH_4ClO_4}(s) \rightarrow 4Al_2O_3(s) + 2AlCl_3(s) + 3N_2(g) + 12H_2O(g)$$

- Perjodna kiselina ima dva oblika: HIO_4 i H_5IO_6 (ortoperjodna)

HALKOGENI

halkos (ruda) **+** **genos** (graditi)



HALKOGENI

Nalaženje: kiseonik je najrasprostranjeniji element na Zemlji (45,5 mas.% u litosferi, 23 mas.% u atmosferi, 86 mas.% u hidrosferi), sumpor je na 16. mestu, selen i telur su retki, polonijum je radioaktivan, livermorijum je veštački dobijen

O i **S** su tipični nemetali
Se i **Te** su semimetali
Po i **Lv** su metali

Primena:

O_2
- omogućava život na Zemlji
- industrija čelika
- dobijanje azotne kiseline

O_3
- kao dezinfekciono sredstvo
- sredstvo za uništavanje industrijskog otpada

S
- oko 90 % se koristi za dobijanje H_2SO_4
- dobijanje organskih i neorganskih jedinjenja

HALKOGENI

ns^2np^4: stabilnu elektronsku konfiguraciju narednog plemenitog gasa postižu primanjem $2e^-$ ili stvaranjem dve kovalentne veze

Oksidaciona stanja: **O**: –II, –I, -1/2
S: –II, –I, IV, VI
Se, **Te**: –II, IV, VI

Sa porastom Z opada stabilnost jedinjenja sa oks. br. –II i sa velikim oks. br.

Fizička svojstva:

O_2: dvoatomski gas, bez boje, mirisa i ukusa (t_t= -219 °C, t_k= -183 °C)

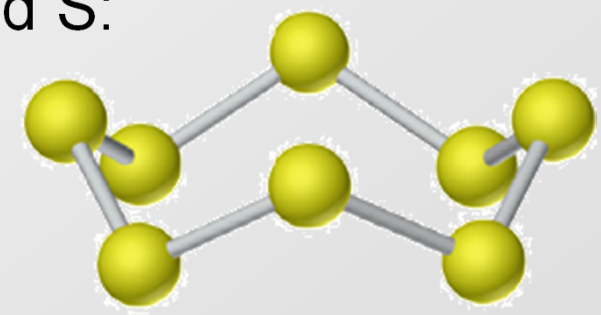
S_8: čvrsta supstanca žute boje (u reakcijama S) (t_t= 119 °C, t_k= 445 °C)

Se_8: čvrsta supstanca crvene boje u osnovnom stanju (t_t= 221 °C, t_k= 685 °C)

Te: čvrsta supstanca srebrnkaste boje (t_t= 452 °C, t_k= 987 °C)

Hemijska svojstva:

- stvaranje veza kod O ograničeno je na s- i p-orbitale jer se nalazi u 2. periodi dok kod ostalih elemenata u vezama mogu učestvovati i d-orbitale, pa maksimalno nastaje 6 σ-veza
- samo O gradi molekul O_2 sa dvostrukom vezom
- energija jednostruke veze S–S je veća nego energija veze S sa drugim elementima, pa su jedinjenja S u kojima su atomi S povezani međusobno STABILNA
- prvi put se javlja **KATENACIJA** (od lat. reči *katena* što znači lanac) - povezivanje istovrsnih atoma u lance - najizraženija kod C, ograničena na –O–O– u peroksidima, veoma izražena kod S:



HALKOGENI

Oksidacioni broj -II:

- H_2Y - halkogenovodonici ili vodonik-halogenidi koji pri rastvaranju u vodi daju slabe kiseline (H_2O se ne računa jer je amfolit), čija jačina raste u nizu $H_2S < H_2Se < H_2Te$

- H_2O je tečna na sobnoj temperaturi za razliku od H_2S koji je gasovit jer ima visoke t_t i t_k zbog vodoničnih veza

Oksidacioni broj IV:

- jačina kiselina: $SO_2(aq) > H_2SeO_3 > H_2TeO_3$
- mogu biti i oksidaciona i redukciona sredstva

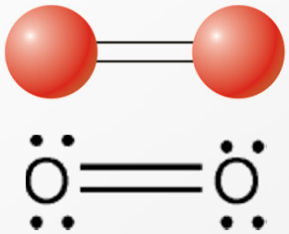
Oksidacioni broj VI:

- jačina kiselina: $H_2SO_4 > H_2SeO_4 > H_2TeO_4$ (H_6TeO_6)
- jaka oksidaciona sredstva

KISEONIK

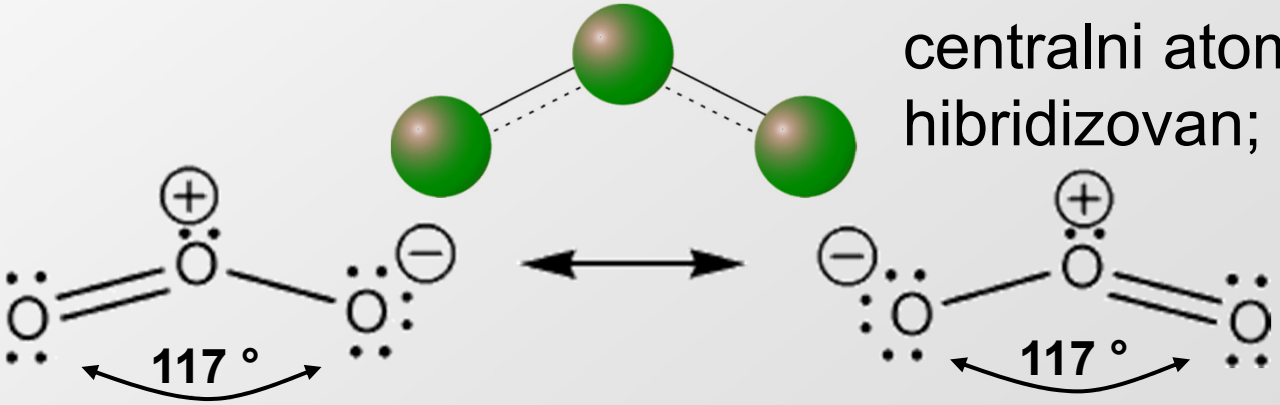
Kiseonik se može naći u dve alotropske modifikacije (*pojava da se jedan element javlja u više oblika koji se razlikuju po broju atoma ili po građi*):

O_2 (kiseonik ili dioksigen)



dvostruka, σ- i π-veza, ali molekul O_2 je paramagnetičan sa dva nesparena e^-!!! (teorija MO)

O_3 (ozon ili trioksigen)

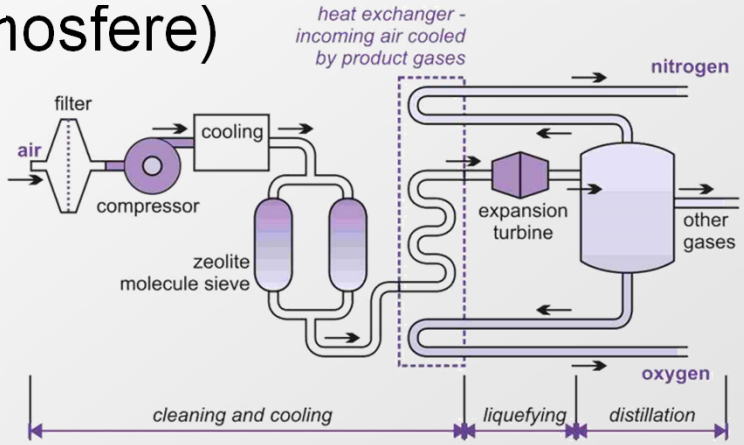


centralni atom je sp^2 hibridizovan; red veze: 1,5

KISEONIK

Industrijsko dobijanje kiseonika: frakcionom destilacijom vazduha (O_2 čini 21 vol. % atmosfere)

$t_k(O_2) = -183\ °C$
$t_k(N_2) = -169\ °C$
pa se mora raditi frakciono



Laboratorijsko dobijanje kiseonika:

- zagrevanjem kalijum-hlorata:

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3\mathbf{O_2}$$

- termičkim razlaganjem kalijum-permanganata:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + \mathbf{O_2}$$

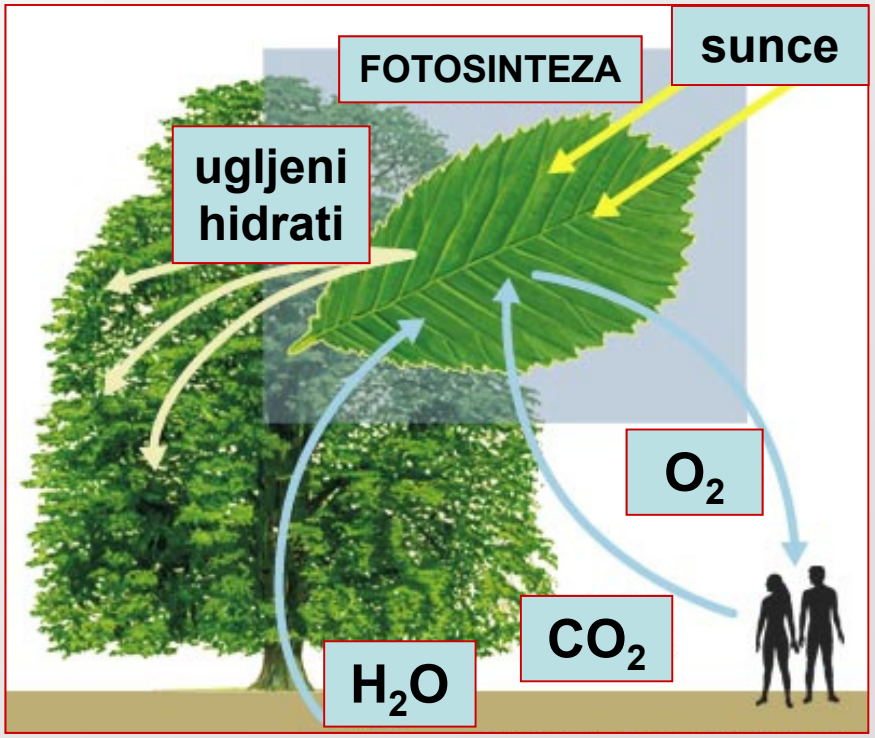
- razlaganjem vodonik-peroksida:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + \mathbf{O_2}$$

Dobijanje kiseonika u prirodi: fotosinteza:

$$H_2O + CO_2 + h\nu \xrightarrow[\text{enzimi}]{\text{hlorofil}} \mathbf{O_2} + (CH_2O)_n$$

CIKLUS KISEONIKA



Značaj $\mathbf{O_2}$ za život na planeti Zemlji je neprocenjiv!

Dobijanje ozona u laboratoriji: tamnim električnim pražnjenjem u OZONIZATORIMA

Dobijanje ozona u prirodi: pod dejstvom električnog pražnjenja (munje) ili dejstvom UV-zračenja:

$$O_2(g) \xrightarrow{240\text{-}260\ nm} 2O(g)$$

$$O_2(g) + O(g) \longrightarrow \mathbf{O_3}(g)$$

- Ove reakcije se odigravaju na visini 20-40 km od Zemljine površine, u stratosferi, tj. u ozonskom sloju. **Ozonski omotač** štiti Zemlju od UV-zračenja jer $\mathbf{O_3}$ intenzivno apsorbuje UV-zračenje

- U kiseloj sredini je jedno od najjačih O.S., jače i od kiseonika:

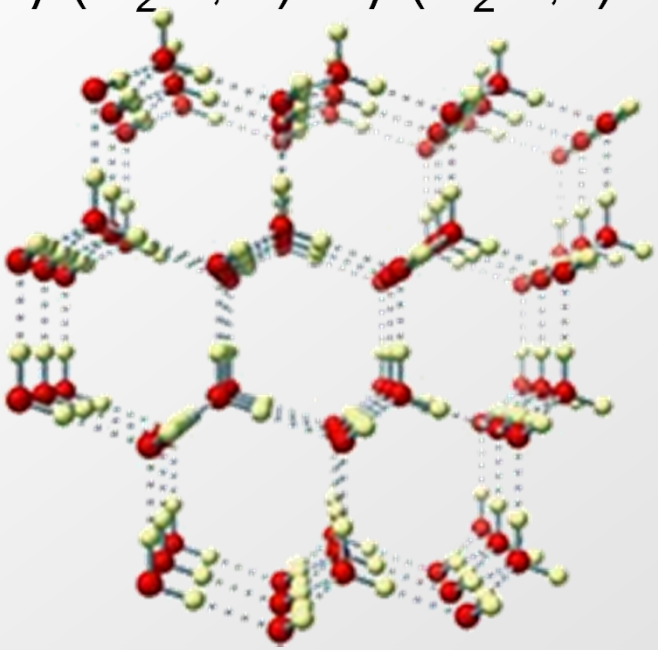
$$\mathbf{O_3} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O \qquad E^\ominus = 2{,}08\ V$$

$$\mathbf{O_2} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^\ominus = 1{,}23\ V$$

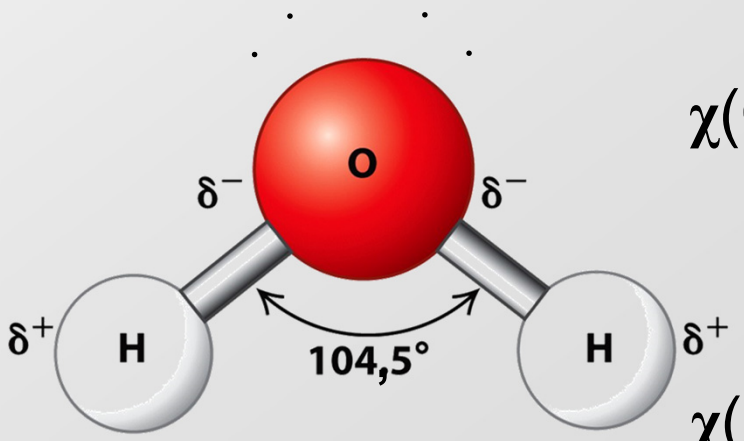
O(-II): VODA

- **Voda** je najvažnije jedinjenje kiseonika i uopšte, a karakterišu je: visoke t_t i t_k
  velika električna permitivnost
  velika entalpija isparavanja
  veliki toplotni kapacitet
  relativno velika viskoznost

$\rho(H_2O, s) < \rho(H_2O, l)$



veliki dipolni momenat



$\chi(O) = 3,5$

$\chi(H) = 2,1$

O(-II): VODA

- Voda je **dobar rastvarač** za jedinjenja sa jonskom i polarnom kovalentnom vezom te su moguće interakcije: jon-dipol, dipol-dipol, dipol-indukovani dipol, a postoji i mogućnost stvaranja vodoničnih veza ako supstanca sadrži N, O ili F
- Voda je **dobar ligand** jer ima 2 slobodna elektronska para
- Voda u kristalnom obliku se nalazi kod **kristalohidrata**
- Voda je **reaktivna** - reakcije jonizacije i hidrolize, ali i autojonizacija:

$$\mathbf{H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-} \qquad K_w = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$$

$$OH^- + H_2O \not\rightleftharpoons H_3O^+ + O^{2-} \qquad K \approx 10^{-24} \Rightarrow$$

drugi stupanj autojonizacije nije moguć

O(-II): VODA

- Voda može biti:

oksidaciono sredstvo:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^\ominus = 0$ V

$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ $E^\ominus = -0{,}828$ V

redukciono sredstvo:

$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^\ominus = 1{,}23$ V

$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E^\ominus = 0{,}401$ V

- Voda može biti meka i **tvrda** (*voda sa velikim sadržajem jona, koja nije pogodna za pranje, piće i industrijsku upotrebu*) - uklanjanje tvrdoće vode kod zemnoalkalnih metala

- Anomalije vode:

http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html

O(-II): OKSIDI

- Klasifikacija oksida:

KISELI - anhidridi kiselina, grade ih nemetali (SO_3, NO_2 ...)

BAZNI - anhidridi baza, grade ih alkalni i zemnoalkalni metali (Na_2O, CaO...)

AMFOTERNI - anhidridi amfoternih hidroksida (H_2O, ZnO...)

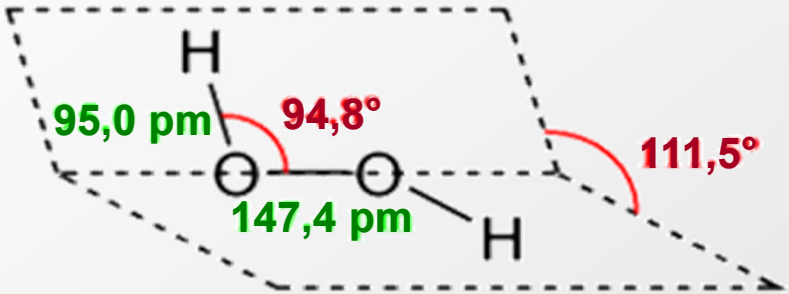
NEUTRALNI - ne daju ni kiseline ni baze (NO, CO...)

	1	2	13	14	15	16	17
2	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_3 N_2O_5		OF_2
3	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_3 P_2O_5	SO_2 SO_3	Cl_2O_7
4	K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3 As_2O_5	SeO_2 SeO_3	Br_2O
5	Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_3	TeO_3	I_2O_5
6	Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_3		

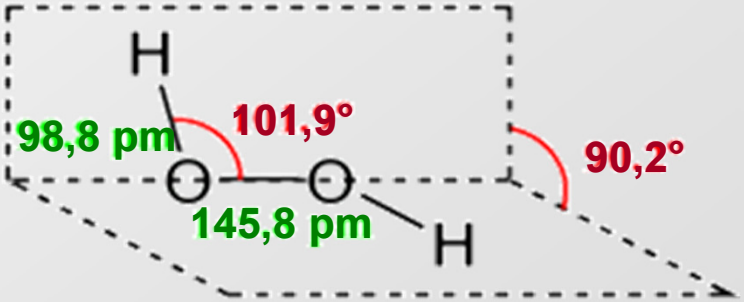
O(-I): PEROKSIDI

- **H_2O_2** - vodonik-peroksid - veći i teži molekul od vode pa su i jače međumolekulske sile i vodonična veza te je t_k viša nego kod vode i iznosi 150 °C

- Peroksi-jedinjenja sadrže **– O – O –** vezu ili **O_2^{2-}**-jon:



$H_2O_2(g)$



$H_2O_2(s)$

- Laboratorijsko dobijanje **H_2O_2**:

$$BaO_2(s) + H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{H_2O_2} + BaSO_4(s)$$

O(-I): PEROKSIDI

- Stabilnost H_2O_2:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \Delta_r H = -196\ \text{kJ mol}^{-1}$$

⇒ termodinamički nestabilna supstanca, ali je razlaganje relativno sporo; katališu ga joni teških metala, OH^-, MnO_2, ...

- Kiselo-bazna svojsta H_2O_2: vodonik-peroksid je slaba kiselina:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2^- + H_3O^+ \qquad K_{a,1} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}$$

hidrogenperoksid-jon

$$HO_2^- + H_2O \not\rightleftharpoons O_2^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a,2} = ?$$

⇒ u kiseloj sredini uvek pisati H_2O_2, a u baznoj HO_2^-

O(-I): PEROKSIDI

- Redoks svojstva H_2O_2:

U kiseloj sredini je vrlo jako oksidaciono sredstvo:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^\ominus = 1{,}76\ V$$

U baznoj sredini nije jako oksidaciono sredstvo:

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^- \qquad E^\ominus = 0{,}87\ V$$

U kiseloj sredini je redukciono sredstvo u reakciji sa jačim O.S:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad E^\ominus = 0{,}695\ V$$

U baznoj sredini je relativno jako redukciono sredstvo:

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^- \qquad E^\ominus = -0{,}06\ V$$

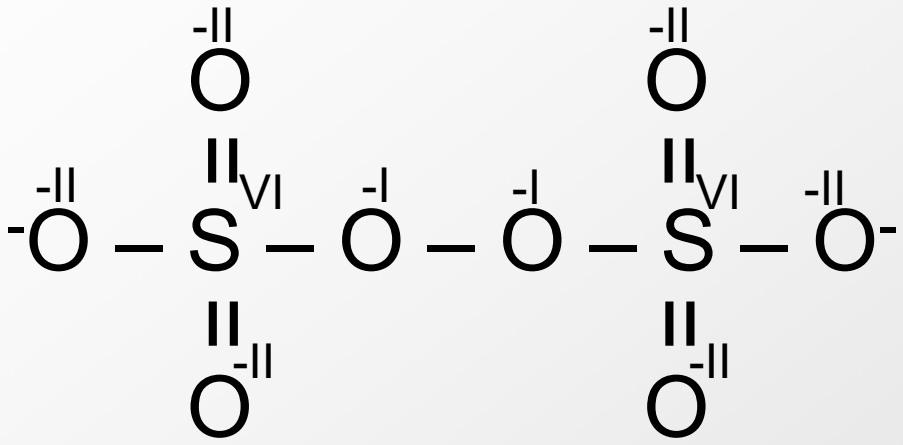
Kako se ponaša H_2O_2 u sledećim reakcijama:

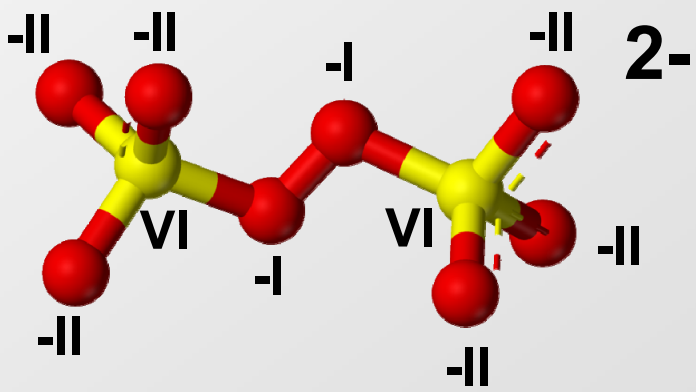
$MnO_4^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow$

$I^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow$

O(-I): PEROKSIDI

- **H_2SO_5** - peroksisumporna kiselina
  $H_2S_2O_8$ - peroksidisumporna kiselina





- **$S_2O_8^{2-}$** - peroksidisulfat-jon - jedno od najjačih oksidacionih sredstava:

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} \qquad E^\ominus = 2{,}01\ V$$

O(-½): SUPEROKSIDI

- **O_2^-** - superoksid-jon: rezonanca i delokalizacija

Veza O—O ima dužinu: 121 pm u O_2 ⇒ red veze 2
133 pm u O_2^- ⇒ red veze 1,5
149 pm u O_2^{2-} ⇒ red veze 1

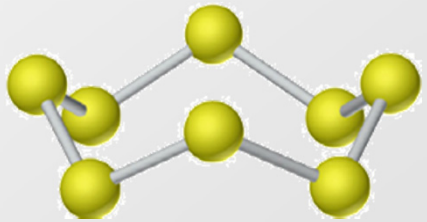
- Dobijanje **MO_2**: $M + O_2 \rightarrow$ **MO_2** (M = K, Rb, Cs)

- Disproporcionisanje superoksida u reakciji sa vodom:

$$2\mathbf{MO_2}(s) + 2H_2O \rightarrow O_2(g) + H_2O_2 + 2M^+ + 2OH^-$$

- Mogući izvor kiseonika u podmornicama i svemirskim brodovima

HALKOGENI
SUMPOR



- S_8 - u osnovnom obliku sumpor je čvrsta supstanca, žute boje; nerastvorljiv u vodi, rastvorljiv u CS_2

čvrst prstenasti neprovidnožut

lanci crvena tečnost

plavi gas

$$S_8(\alpha) \xrightarrow{95\ °C} S_8(\beta) \xrightarrow[t_t]{120\ °C} S_8(l) \xrightarrow{160\ °C} S_n(l) \xrightarrow[t_k]{445\ °C} S_n(g) \xrightarrow{600\ °C} S_2(g) \xrightarrow{2200\ °C} S(g)$$

čvrst prstenasti limunžut

prstenasti žućkasta tečnost

prstenasti n=2-10 zelen gas

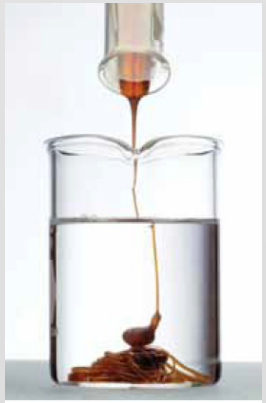
???

dani

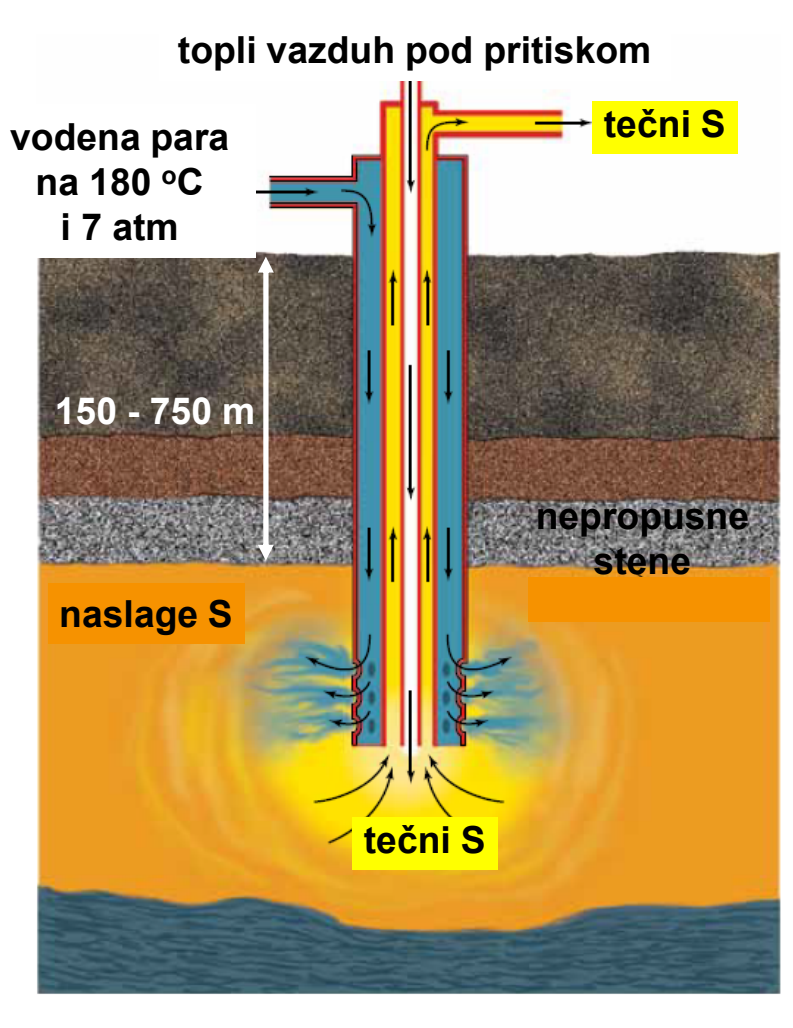
PLASTIČNI **S**

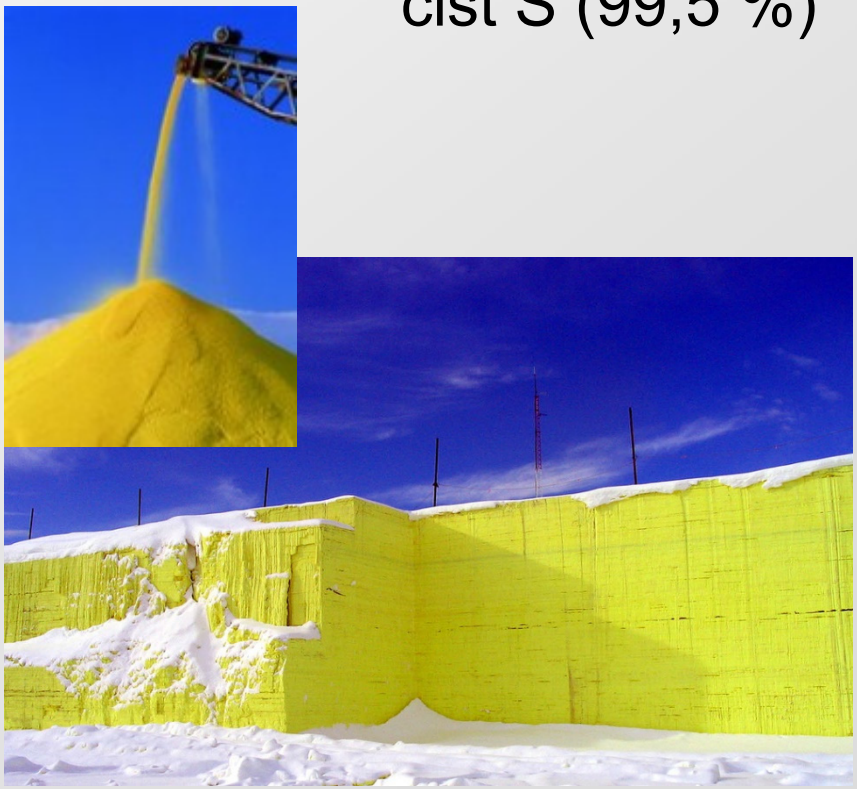
0 °C

crn čvrst



Dobijanje sumpora Frašovim postupkom - eksploatacijom prirodnih naslaga S u blizini nekadašnjih vulkana dobija se veoma čist S (99,5 %)





Dobijanje sumpora Klausovim postupkom - iz prirodnog gasa (iz H_2S koji nastaje u prirodi svugde gde dolazi do truljenja u anaerobnim uslovima):

I faza

$(H_2S + 1/2\ O_2 \rightarrow S + H_2O)$

$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$

II faza

$2\ H_2S + SO_2 \xrightarrow{kat} 3\mathbf{S} + 2H_2O$

Kruženje sumpora u prirodi

- u redoks reakcijama (koje uključuju S, H_2S, HS^-, SO_4^{2-}) važnu ulogu imaju biohemijski procesi
- značaj prirodnih naslaga sulfida, elementarnog sumpora i sulfata
- sva fosilna goriva su biološkog porekla i sadrže dosta sumpora

Ekološki problemi

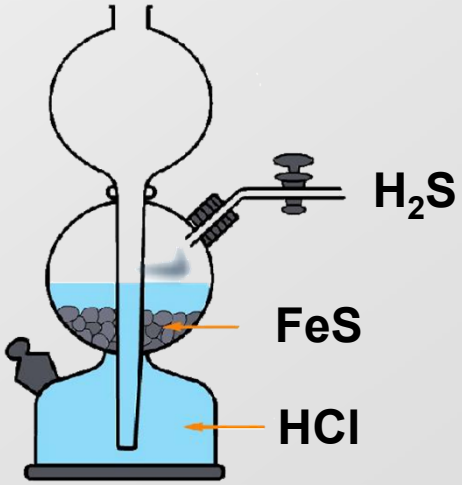
- SO_2 zagađuje životnu sredinu, otrovan
- „kisele kiše” (apsorpcijom SO_2 u vodi) – negativan uticaj na biljni svet, dovode do oštećenja i odumiranja šuma
- oksidi S i N sa česticama čađi grade „aerosol” (smog u velikim gradovima)

S(-II): H_2S

- **H_2S** - vodonik-sulfid - bezbojan i veoma otrovan gas, karakterističnog mirisa
- Laboratorijsko dobijanje **H_2S**:

1. Dejstvom jakih kiselina na FeS ili ZnS u Kipovom aparatu:

$$FeS(s) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2S(g) + Fe^{2+}(aq)$$



2. Direktnom sintezom iz elemenata na 600 °C

S(-II): H_2S

- **$H_2S(g)$** se dobro rastvara u vodi kada nastaje slaba sumporvodonična kiselina, **$H_2S(aq)$**:

$$H_2S(aq) + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a,1}=1{,}3\cdot10^{-7}$$

$$HS^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a,2}=7{,}1\cdot10^{-15}$$

hidrogensulfid-jon sulfid-jon

iz tog razloga S^{2-}-jon je vrlo jaka baza te vodeni rastvori sulfida podležu hidrolizi:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

S(-II): SULFIDI

- Laboratorijsko dobijanje **sulfida**:

  1. Dejstvom H_2S ili S^{2-} na rastvore odgovarajućih jona

  2. Direktnom reakcijom iz elemenata (Hg i Ag npr. reaguju sa S na sobnoj temperaturi)

- Rastvorljivost **sulfida**:

  U vodi: oni sa velikim K_s: $(NH_4)_2S$, sulfidi alkalnih i nekih zemnoalkalnih metala

  U kiselini, ali ne i u vodi: oni sa malim $K_s(>10^{-20})$: ZnS, FeS, MnS, CoS, NiS...

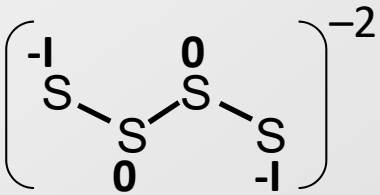
  Ni u kiselini, ni u vodi: oni sa veoma malim $K_s(<10^{-20})$: CuS, Ag_2S, HgS, CdS, PbS...

- H_2S i S^{2-} su umereno jaka redukciona sredstva:

$$S(s) + 2e^- \rightleftharpoons \mathbf{S^{2-}} \qquad E^\ominus = -0{,}48\ V$$

S(-I): POLISULFIDI

- Polisulfidi - jedinjenja koja sadrže grupu **–S_n–**: disulfidi ($(NH_4)_2S_2$, Na_2S_2, K_2S_2, FeS_2...), trisulfidi (S_3^{2-}), tetrasulfidi (S_4^{2-}), ...



- Laboratorijsko dobijanje **polisulfida**:

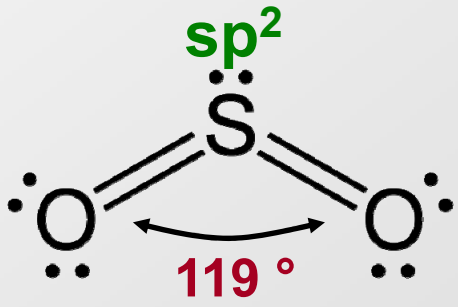
$$Na_2S(aq) + (n\text{-}1)S(s) \xrightarrow{t} \mathbf{Na_2S_n}\,(aq)$$

- Razlaganje **polisulfida**:

$$\mathbf{S_n^{2-}}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2S(g) + S(s)$$

S(IV): SUMPOR-DIOKSID

- **SO_2** - sumpor(IV)-oksid, sumpor-dioksid - bezbojan i otrovan gas oštrog mirisa



- Laboratorijsko dobijanje **SO_2** se zasniva na sagorevanju S, H_2S, ali i svih organskih supstanci koje sadrže sumpor, npr:

$$S + O_2(g) \rightarrow \mathbf{SO_2}(g)$$

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2\mathbf{SO_2}(g) + 2H_2O(g)$$

- Rastvaranjem **$SO_2(g)$** u vodi dobija se rastvor „sumporaste kiseline”, **$SO_2(aq)$**:

$$\mathbf{SO_2(g)} \xrightarrow{H_2O} \mathbf{SO_2(aq)}$$

S(IV): SULFITI

- **SO_2(aq)** - slaba kiselina:

$$SO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- \qquad K_{a,1}=1{,}6\cdot10^{-2}$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-} \qquad K_{a,2}=1{,}0\cdot10^{-7}$$

hidrogensulfit-jon sulfit-jon

iz tog razloga vodeni rastvori sulfita podležu hidrolizi:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$$

- **SO_2(aq)** i **SO_3^{2-}** su redukciona sredstva:

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\,e^- \rightarrow SO_2(aq) + 2H_2O \qquad E^\ominus = 0{,}16\ \text{V}$$

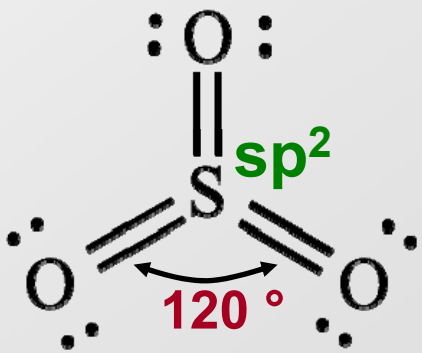
$$SO_4^{2-} + H_2O + 2\,e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^- \qquad E^\ominus = -\,0{,}94\ \text{V}$$

- Primena **sulfita**: dezinfekcija i beljenje

vinobran: $SO_2 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5$

S(VI): SUMPOR-TRIOKSID

- **SO_3** - sumpor(VI)-oksid, sumpor-trioksid - bezbojna kristalna supstanca formule S_3O_9 do t_t=17 °C kada topljenjem prelazi u bezbojnu tečnost koja na t_k=44 °C daje izuzetno korozivni gas:



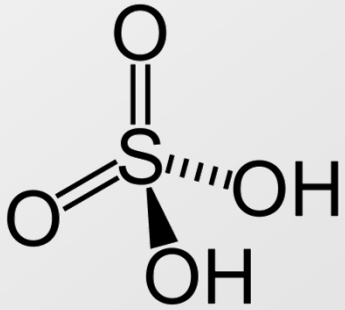
- Laboratorijsko dobijanje **SO_3** se zasniva na termičkom razlaganju sulfata, hidrogensulfata, disulfata npr:

$$Fe_2(SO_4)_3(s) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 3\mathbf{SO_3}(g)$$

- **SO_3** je anhidrid sumporne kiseline:

$$\mathbf{SO_3}(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(aq)$$

S(VI): SUMPORNA KISELINA



- **H_2SO_4** - sulfatna kiselina, sumporna kiselina - gusta viskozna tečnost, t_t=10 °C
- Dobijanje **H_2SO_4** - KONTAKTNI POSTUPAK:

1. dobijanje SO_2 prženjem sulfidnih ruda ili:

$$S(l) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

2. prevođenje SO_2 u SO_3:

$$2SO_2(g) + \underset{\text{višak}}{O_2(g)} \underset{500\ °C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons}} 2SO_3(g) \qquad \Delta_r H = -196\ \text{kJ mol}^{-1}$$

3. apsorpcija SO_3 u 98 % H_2SO_4:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$$

disumporna kiselina, oleum, pušljiva sumporna kiselina

4. dobijanje 96 % H_2SO_4:

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2\mathbf{H_2SO_4}(l)$$

S(VI): SUMPORNA KISELINA

- Tri vrste svojstava H_2SO_4:

1. KISELA SVOJSTVA H_2SO_4 - izuzetno jaka kiselina:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \qquad K_{a,1} \approx 10^3$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{a,2} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

hidrogensulfat-jon sulfat-jon

iz tog razloga vodeni rastvori sulfata ne hidrolizuju

sulfati su termički stabilni i uglavnom rastvorni u vodi (izuzev soli Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+})

Razblaženu H_2SO_4 uvek posmatramo kao kiselinu, a to znači da se u reakciji sa metalima oslobađa H_2. Ova kiselina može da reaguje samo sa metalima koji imaju negativnu vrednost elektrodnog potencijala:

$$Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$$

S(VI): SUMPORNA KISELINA

- Tri vrste svojstava H_2SO_4:

2. OKSIDACIONA SVOJSTVA H_2SO_4

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(aq) + 2H_2O \qquad E^\ominus = 0{,}16\ \text{V}$$

razblažena H_2SO_4 (c = 1 mol dm^{-3}) i na sobnoj t praktično nije oksidaciono sredstvo, ali u koncentrovanim rastvorima i na povišenoj t je jako oksidaciono sredstvo:

$$E = E^\ominus + \frac{2{,}303RT}{zF}\log\frac{[SO_4^{2-}][H^+]^4}{[SO_2(aq)]} \approx 1{,}3\ \text{V}$$

pa oksiduje mnoge plemenite metale (Cu, Ag, Hg) i neke nemetale (C, S), npr:

$$Cu + H_2SO_4(konc) \xrightarrow{t} CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

što znači da koncentrovanu H_2SO_4 uvek posmatramo kao oks. sredstvo i tada se u reakciji sa metalima oslobađa SO_2

S(VI): SUMPORNA KISELINA

- Tri vrste svojstava **H_2SO_4**:

3. DEHIDRATACIONA SVOJSTVA **H_2SO_4** - $\Delta_h H(H_2SO_4)$ ima veliku negativnu vrednost, što znači da se u kontaktu sa vodom oslobađa velika količina toplote

~~VODA U KISELINU~~

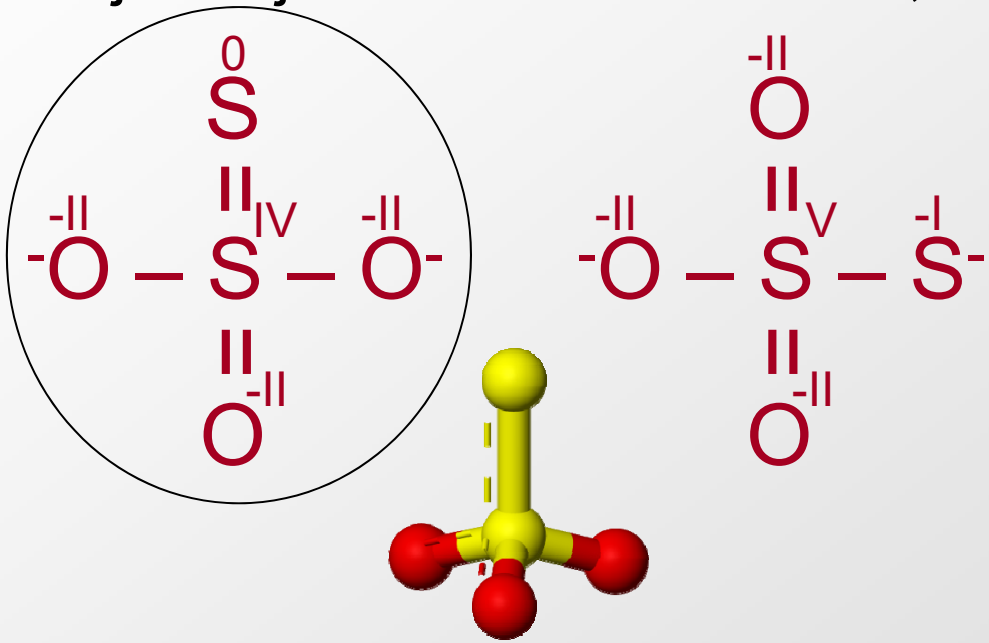
Iz tog razloga H_2SO_4 možemo da koristimo kao sredstvo za sušenje, ali i za dobijanje kiselih oksida iz odgovarajućih kiselina ili njihovih soli, npr:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

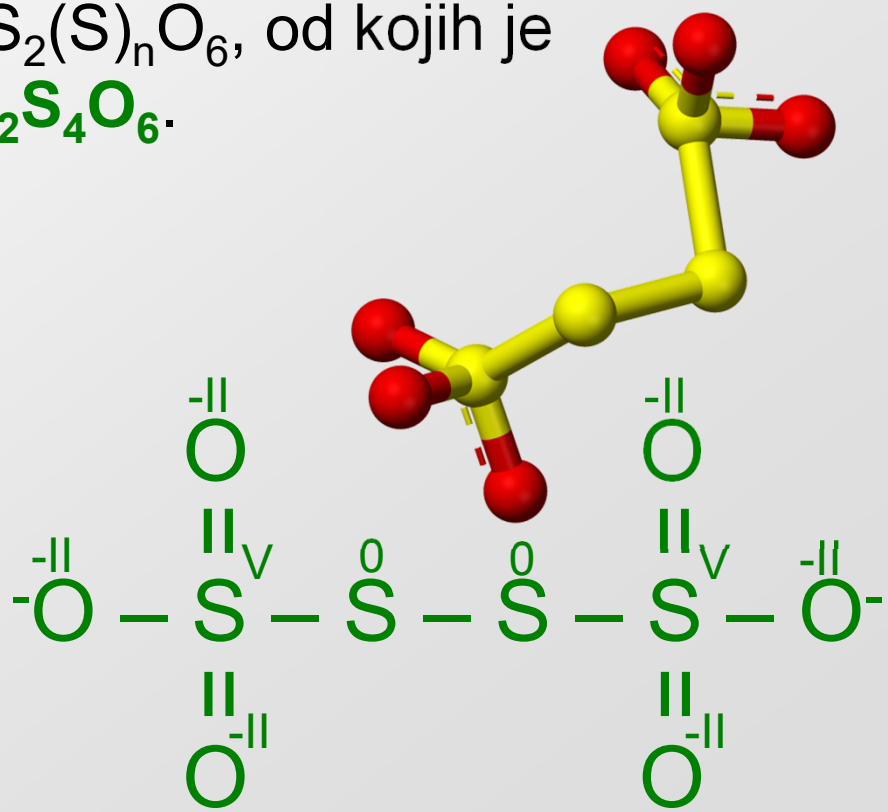
- Primena **H_2SO_4**: proizvodnja veštačkih đubriva
  petrohemijska industrija
  polimeri, boje, pigmenti

JEDINJENJA SUMPORA SA MEŠOVITIM OKS. BR.

- Postojanje jedinjenja u kojima S ima različite oks. brojeve proističe iz mogućnosti S da se veže na mesto koje obično zauzima atom O. Jedinjenja se izvode iz tiosumporne kiseline, **$H_2S_2O_3$**, i politionskih kiselina, $H_2S_2(S)_nO_6$, od kojih je najvažnija tetrationska kiselina, **$H_2S_4O_6$**.



tiosulfat-jon, $S_2O_3^{2-}$



tetrationat-jon, $S_4O_6^{2-}$

TIOSULFATI

- Dobijanje tiosulfata kuvanjem sulfita sa elementarnim sumporom:

$$SO_3^{2-}(aq) + S(s) \rightarrow \mathbf{S_2O_3^{2-}}(aq)$$

- Nestabilnost tiosulfata u kiseloj sredini:

$$\mathbf{S_2O_3^{2-}}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

- Tiosulfati su redukciona sredstva:

sa jačim oks. sredstvima (Cl_2, $S_2O_8^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-...):

$$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow \mathbf{S_2O_3^{2-}} + 5H_2O \qquad E^\ominus = 0{,}285\ V$$

sa slabijim oks. sredstvima (I_2, Br_2...):

$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\mathbf{S_2O_3^{2-}} \qquad E^\ominus = 0{,}08\ V$$

- Primena tiosulfata: u fotografiji
  pri uklanjanju otpadnog hlora

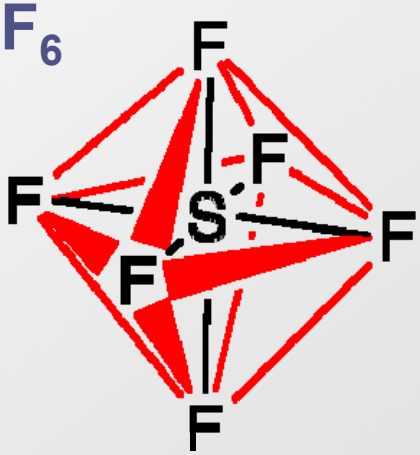
JEDINJENJA SUMPORA SA HALOGENIMA

- Najveći broj jedinjenja iz ove grupe je sa fluorom:

SF_4

- korozivan gas
- reaguje sa vodom u tragovima
- sredstvo za fluorovanje

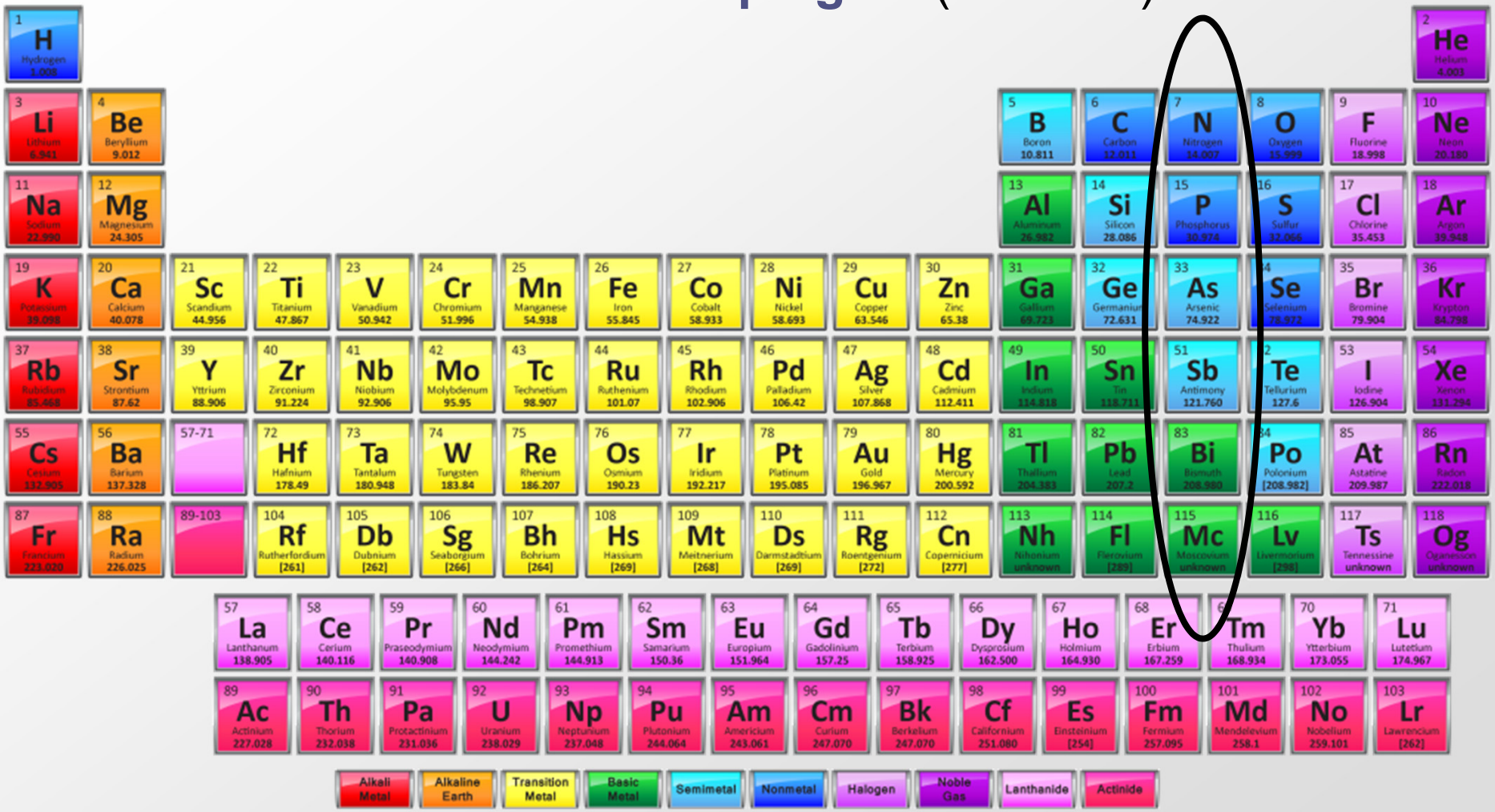
SF_6



- gas velike gustine, bez boje i mirisa
- nije otrovan
- inertan
- dobija se direktnom sintezom iz elemenata
- izolator u generatorima i transformatorima visokog napona

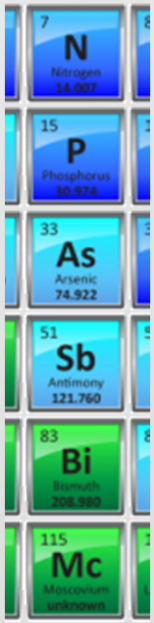
GRUPA AZOTA
PNIKTOGENI

pnigein (daviti se)



GRUPA AZOTA

Nalaženje: azot čini 78,4 vol% atmosfere, ali se može naći i u obliku šalitre (KNO_3) i čilske šalitre ($NaNO_3$) ; fosfor se uglavnom može naći u obliku minerala apatita $Ca_5(PO_4)_3X$ gde je X = F, Cl, OH; arsen, antimon i bizmut su malo zastupljeni u obliku sulfida; moskovijum je veštački dobijen



N i **P** su tipični nemetali
As i **Sb** su semimetali
Bi i **Mc** su metali

Primena: N_2
- najviše za sintezu amonijaka
- za održavanje inertne atmosfere
- tečni N_2 (t_k: -196 ^oC) kao sredstvo za hlađenje

P
- za dobijanje P_4O_{10} i H_3PO_4
- za proizvodnju PCl_3, PCl_5, P_4S_6 (komonenta od koje se prave šibice), P_4S_{10}, H_2PHO_3
- za pravljenje zapaljivih smeša i dimnih zavesa

GRUPA AZOTA

ns^2np^3: 5 valentnih e^-, pa se očekuju jedinjenja gde elementi imaju oksidacione brojeve od **–III** do **V**

Oksidaciona stanja:

N: **-III**, -II, -I, I, II, III, IV, **V**

P: -III, III, **V**

As, **Sb, Bi**: III, V

Fizička svojstva:

N_2: dvoatomski gas, bez boje, mirisa i ukusa

P_4 ili **P_n**: i beli i crveni su meke čvrste supstance

Hemijska svojstva:

- bez obzira na oksidacioni broj, većina jedinjenja je kovalentnog tipa
- niz grupu opada stabilnost jedinjenja sa oksidacionim brojem -III i V

Oksidacioni broj -III:

- NH_3 i PH_3 - dok je amonijak slaba baza, fosfin je skoro neutralan
- NH_3 i PH_3 - imaju slobodan elektronski par pa su dobri ligandi

Oksidacioni broj III:

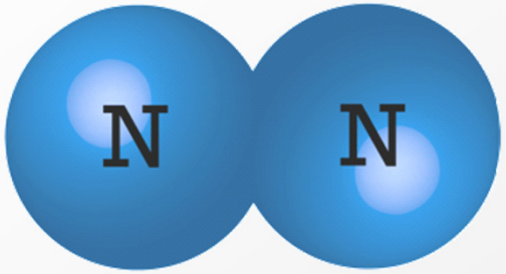
- opada kiselost oksida (azot i fosfor grade kisele okside, arsen i antimon amfoterne, a bizmut bazne)

Oksidacioni broj V:

- jačina kiselina: HNO_3 >> H_3PO_4
- oksidaciona sposobnost jedinjenja opada u nizu: Bi >> N > Sb ≈ As > P pa je tako HNO_3 vrlo jako oksidaciono sredstvo dok H_3PO_4 uopšte nema oksidaciona svojstva

AZOT

N_2 - azot je vrlo stabilan molekul (hemijski nereaktivan, inertan) zahvaljujući veoma jakoj trostrukoj vezi:



:N≡N: Energija veze 946 kJ/mol

Industrijsko dobijanje: frakcionom destilacijom vazduha

Laboratorijsko dobijanje:

- razlaganjem amonijum-nitrita:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow \mathbf{N_2} + 2H_2O$$

AZOT

Kruženje azota u prirodi je složen proces u kome nema nerastvorljivih jedinjenja, a dominantnu ulogu imaju biološki procesi:

- fiksacija - vezivanje elementarnog azota u jedinjenja i njegov prelazak iz atmosfere u biosferu, a mogu ga obaviti brojni mikroorganizmi
- denitrifikacija - proces suprotan fiksaciji kada se tokom raspadanja izumrlih organizama oslobađaju N_2 i N_2O

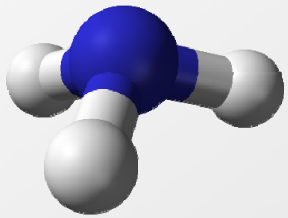
Ekološki problemi su izazvani ljudskom aktivnošću usled koje je povećana emisija NO_x u atmosferu (kisele kiše) i NO_3^--jona u hidrosferu

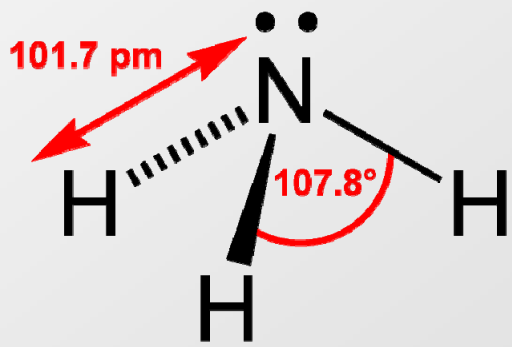
Biološki aspekt: N sa C, H, O, P i S je jedan od osnovnih elemenata koji ulaze u sastav žive materije

- aminokiseline - proteini, RNK, DNK

N(-III): AMONIJAK

- **NH_3** - amonijak je bezbojan i otrovan gas karakterističnog neprijatnog mirisa





- Dobro se rastvara u vodi pri čemu se dobija rastvor baznih svojstava:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}8\cdot10^{-5}$$

hidrolizuje kiselo

- Amonijum-soli nisu termički stabilne:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \rightarrow N_2(g) + Cr_2O_3(s) + 4H_2O(g)$$

$$2NH_4NO_3(s) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g) + 4H_2O(g)$$

} anjon IMA oks. svojstva

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

anjon NEMA oks. svojstva

N(-III): AMONIJAK

- Laboratorijsko dobijanje **NH_3** - istiskivanje iz amonijum-soli jačom bazom:

$$2NH_4Cl(s) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow 2\mathbf{NH_3}(g) + CaCl_2(s) + 2H_2O(l)$$

- Industrijsko dobijanje **NH_3** - **Haber-Bošov postupak**:

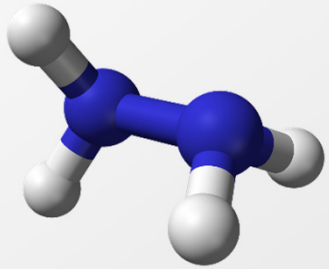
$$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{\substack{400\ °C \\ 20\ MPa}}{\overset{Fe}{\rightleftharpoons}} 2\mathbf{NH_3}(g) \qquad \Delta_r H^{\ominus} = -92\ kJ\ mol^{-1}$$

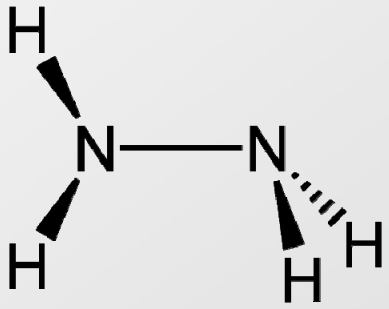
za koji se N_2 dobija frakcionom destilacijom vazduha, a H_2 iz zemnog gasa: $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$

- **NH_3** je na drugom mestu po svetskoj proizvodnji (odmah iza sumporne kiseline), a ima primenu u proizvodnji: veštačkih đubriva (> 80 %), HNO_3, sintetičkih vlakana, plastičnih masa, eksploziva

N(-II): HIDRAZIN

- **N_2H_4** - hidrazin je bezbojna, zapaljiva i otrovna tečnost po mirisu slična amonijaku





- **N_2H_4** je slaba baza:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^- \qquad K_b = 8{,}5\cdot10^{-7}$$

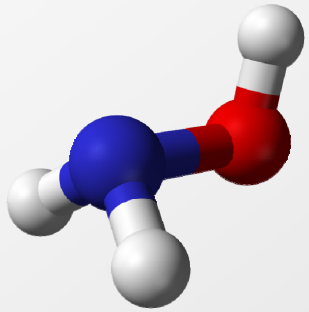
- **N_2H_4** je jako redukciono sredstvo:

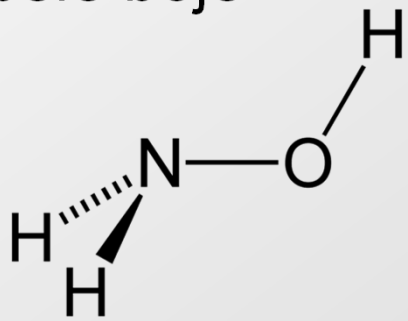
$$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_5^+ \qquad E^\ominus = -0{,}23\ V$$

$$N_2 + 4H_2O + 4e^- \rightarrow N_2H_4 + 4OH^- \qquad E^\ominus = -1{,}16\ V$$

N(-I): HIDROKSILAMIN

- **NH_2OH** - hidroksilamin je čvrsto jedinjenje bele boje





- **NH_2OH** je slaba baza:

$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^- \qquad K_b = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$$

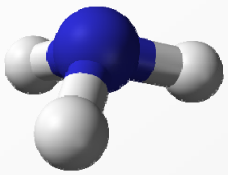
- **NH_2OH** je jako redukciono sredstvo (najjače postojeće u baznoj sredini):

$$N_2 + 4H^+ + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2NH_3OH^+ \qquad E^\ominus = -1{,}87\ V$$

$$N_2 + 4H_2O + 2e^- \rightarrow 2NH_2OH + 2OH^- \qquad E^\ominus = -3{,}04\ V$$

N(-III), N(-II), N(-I): poređenje

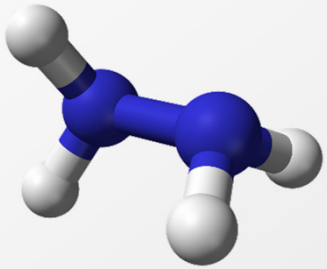
-III: $NH_3(g)$



$K_b \approx 10^{-5}$

amonijum-soli,
NH_4^+

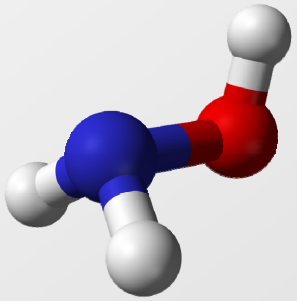
-II: $N_2H_4(l)$



$K_{b,1} \approx 10^{-7}$
$K_{b,1} \approx 10^{-15}$

hidrazonijum-soli,
$N_2H_5^+$ i $N_2H_6^{2+}$

-I: $NH_2OH(s)$



$K_b \approx 10^{-9}$

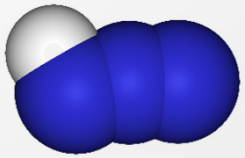
hidroksilamonijum-soli,
NH_3OH^+

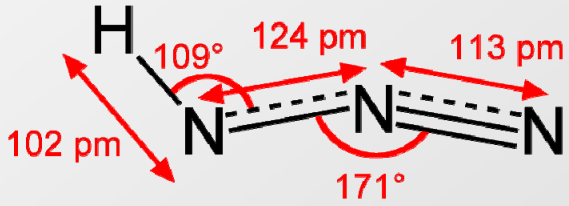
baznost ←

redukciona svojstva →

N(-1/3): HIDROGEN-AZID

- **HN_3** - hidrogen-azid ili azotvodonična kiselina je bezbojna lakoisparljiva i eksplozivna tečnost





- **HN_3** je slaba kiselina:

$$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons N_3^- + H_3O^+ \qquad K_a \approx 10^{-5}$$

azidi

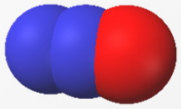
- Soli su nestabilne i oksiduju se do N_2, ali je najstabilnija **NaN_3**, koja se koristi u vazdušnim jastucima („air bags”) u kojima električni impuls izaziva razlaganje NaN_3 i oslobađanje N_2 koji za nekoliko milisekundi puni jastuk:

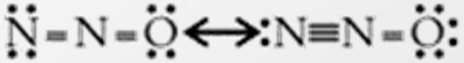
$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2(g)$$

tu su još KNO_3 i SiO_2 da „pokupe” Na

OKSIDI AZOTA

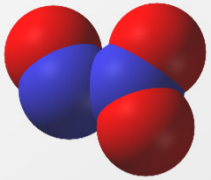
N(I): N_2O azot(I)-oksid (azot-suboksid)

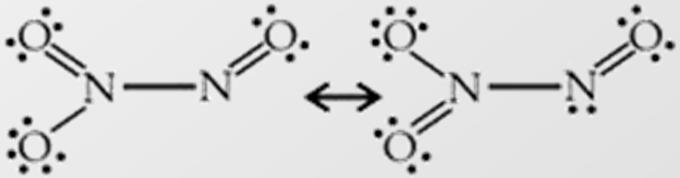




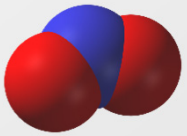
N(II): NO azot(II)-oksid (azot-monoksid)

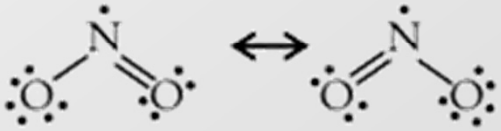
N(III): N_2O_3 azot(III)-oksid (diazot-trioksid)



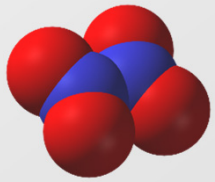


N(IV): NO_2 azot(IV)-oksid (azot-dioksid)

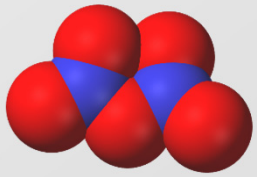


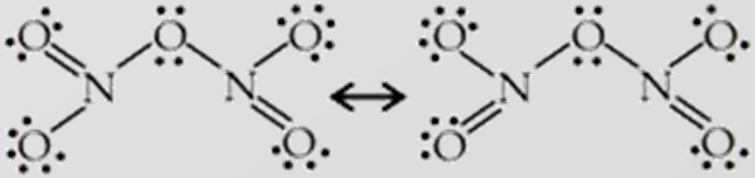


N(IV): N_2O_4 dimer azot(IV)-oksida (diazot-tetraoksid)



N(V): N_2O_5 azot(V)-oksid (diazot-pentaoksid)





N(I): AZOT(I)-OKSID

- **N_2O** - azot(I)-oksid ili azot-suboksid je gas bez boje i mirisa, koji izaziva veselo raspoloženje pa se još zove i „gas smejavac”
- **N_2O** je neutralan oksid; ne reaguje ni sa kiselinama ni sa bazama

N(II): AZOT(II)-OKSID

- **NO** - azot(II)-oksid ili azot-monoksid je bezbojan otrovan gas; izraziti zagađivač vazduha zajedno sa NO_2 i SO_2
- **NO** je neutralan oksid, ali se na vazduhu brzo oksiduje:

$$2\mathbf{NO} + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

- **NO** lako gubi jedan nespareni e^- kada prelazi u NO^+ (nitrozil-jon); i NO i NO^+ su dobri ligandi
- **NO** nastaje u reakciji elemenata sa razblaženom HNO_3:

$$3Cu + 8HNO_3(\text{razbl.}) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2\mathbf{NO} + 4H_2O$$

N(IV): AZOT(IV)-OKSID

- **NO_2** - azot(IV)-oksid ili azot-dioksid je zagušljiv gas mrke boje, izuzetno otrovan i korozivan

- **NO_2** je anhidrid i azotaste i azotne kiseline jer se u vodi disproporcioniše:

$$2\overset{IV}{N}O_2 + H_2O \rightarrow H\overset{III}{N}O_2 + H\overset{V}{N}O_3$$

- **NO_2** lako gubi jedan nespareni e^- kada prelazi u NO_2^+ (nitronijum-jon)

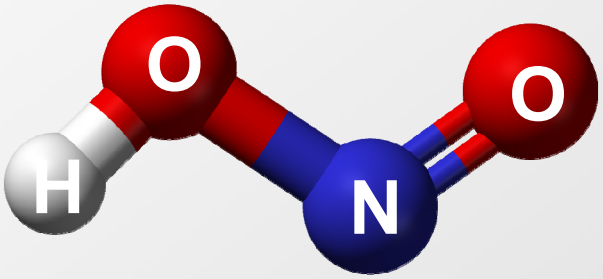
- **NO_2** je sklon dimerizaciji:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta_r H^\ominus < 0$$

- **NO_2** nastaje u reakciji elemenata sa koncentrovanom HNO_3:

$$Cu + 4HNO_3(konc.) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

N(III): AZOTASTA KISELINA



- **HNO_2** - nitritna ili azotasta kiselina se može nalaziti samo u obliku rastvora
- **HNO_2** je slaba kiselina:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+ \qquad K_a = 4{,}5\cdot10^{-4}$$

nitriti hidrolizuju bazno

- Nestabilna je i raspada se već na sobnoj temperaturi:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

- Redoks svojstva **HNO_2**: u zavisnosti od $E^\ominus$ supstance sa kojom reaguje može biti:

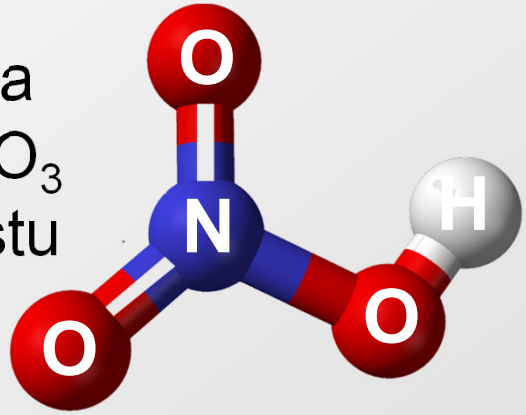
oksidaciono sredstvo:

$$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O \quad E^\ominus = 1{,}00\ V$$

redukciono sredstvo:

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O \quad E^\ominus = 0{,}94\ V$$

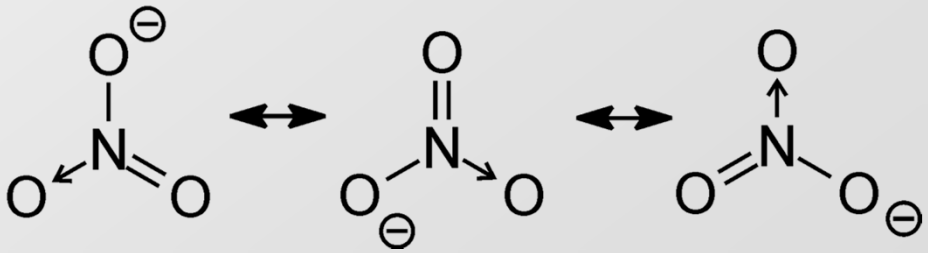
N(V): AZOTNA KISELINA



- **HNO_3** - nitratna ili azotna kiselina je bezbojna tečnost; komercijalni proizvod je 68 mas.% HNO_3 (azeotropa); po obimu proizvodnje je na 3. mestu od svih kiselina, odmah nakon H_2SO_4 i H_3PO_4
- Primena **HNO_3**:

  za proizvodnju NH_4NO_3 i veštačkih đubriva

  za nitrovanje organskih jedinjenja kada se dobijaju nitroglicerin (dinamit), TNT, nitroceluloza (bezdimni barut)

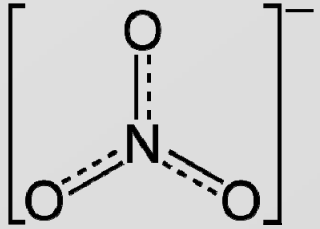


- **NO_3^-** - nitrati su soli azotne kiseline; svi su rastvorni u vodi
- Primena **NO_3^-**:

  NH_4NO_3 se koristi kao eksploziv

  smeša KNO_3 ili $NaNO_3$ sa C i S je crni barut

  za konzerviranje mesa



N(V): AZOTNA KISELINA

- Industrijsko dobijanje **HNO_3** - **Ostvaldov proces**:

I katalitička oksidacija NH_3: $4NH_3 + 5O_2 \underset{p^{\ominus},\ 900\ ^{o}C}{\overset{\text{Pt sa Pd}}{\rightleftharpoons}} 4NO + 6H_2O$

II oksidacija NO: $2NO + O_2 \underset{40\ ^{o}C}{\overset{p}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$

III apsorpcija NO_2 u vodi: $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$

- **HNO_3** je jaka kiselina:

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + H_3O^+ \qquad K_a \approx 20$$

nitrati

- Sporo se raspada: $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$, a kako ovu reakciju katališe svetlost, HNO_3 se čuva u tamnim bocama

N(V): AZOTNA KISELINA

- **HNO_3** je vrlo jako oksidaciono sredstvo pa većinu elemenata oksiduje do maks. oks. stanja, a do kog oks. stanja će se ona sama redukovati zavisi od njene koncentracije:

koncentrovana

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O \qquad E^\ominus = 0{,}80\ V$$

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

razblažena

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O \qquad E^\ominus = 0{,}96\ V$$

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

veoma razblažena i u reakciji sa metalima čiji je $E^\ominus < 0$

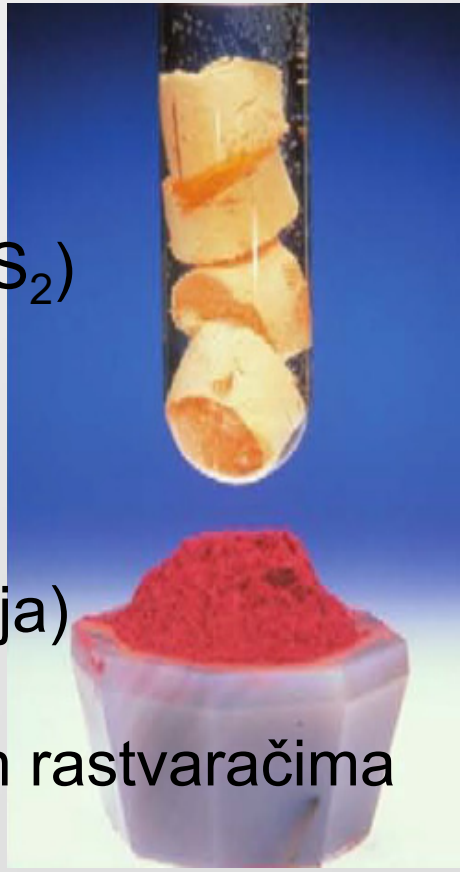
$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O \qquad E^\ominus = 0{,}86\ V$$

$$4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

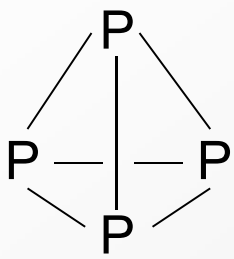
- Razblažena **HNO_3** samo sa Mg: $Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$

FOSFOR

Fosfor se može naći u više alotropskih modifikacija (beli, crveni, ljubičasti, crni, žuti), ali su dve osnovne:



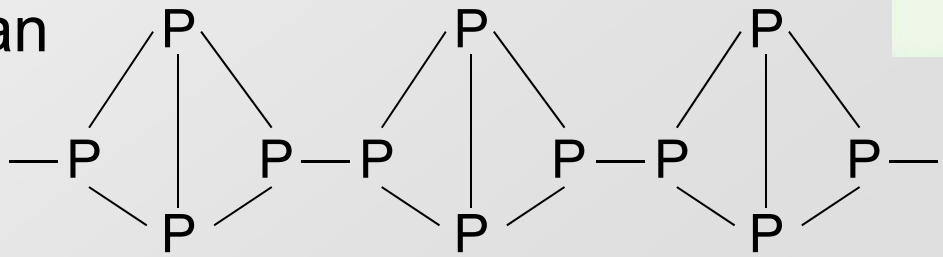
P_4 - beli fosfor:



- nestabilan i vrlo reaktivan
- rastvorljiv u organskim rastvaračima (CS_2)
- otrovan (letalna doza 50 do 100 mg)
- svetli u tami (hemijska luminescencija)

P_n - crveni fosfor:

- P_4 vremenom prelazi u P_n (spora reakcija)
- stabilniji i manje reaktivan od belog
- polimeran, amorfan, nerastvorljiv u svim rastvaračima
- neotrovan



FOSFOR

Industrijsko dobijanje belog fosfora: redukcijom apatita ili fosforita u električnim pećima pomoću koksa i SiO_2:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1300\ ºC} \mathbf{P_4}(g) + 10CO + 6CaSiO_3$$

kondenzuje se
ispod vode

Dobijanje ostalih modifikacija:

CRNI FOSFOR ← (visok *p*) — **BELI FOSFOR** ⇄ ($h\nu$ / 600 °C pa kondenzacija) — **CRVENI FOSFOR** → (24 h, 550 °C) → **LJUBIČASTI FOSFOR**

FOSFOR

Kruženje fosfora u prirodi je proces u kome nema gasovitih jedinjenja: rastvorljiva jedinjenja P iz zemljišta apsorbuju biljke ili se spiraju i odlaze u prirodne vode gde se talože u vidu fosforita i apatita

gubici P usled ispiranja ne mogu se nadoknaditi prirodnim raspadanjem izumrlih organizama te je nužno da se P dodaje pomoću veštačkih đubriva

Ekološki problemi su izazvani povećanom količinom fosfata u vodama usled primene u deterdžentima i đubrivima što uzrokuje *eutrofikaciju* (preterano bujanje biljaka u vodama), koja za posledicu ima izumiranje živog sveta zbog veće potrošnje O_2

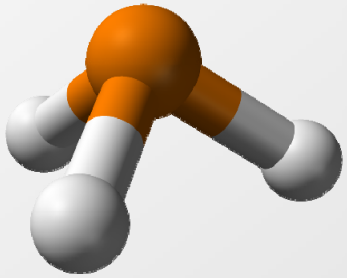
Biološki aspekt: P je 6. element u ljudskom organizmu:

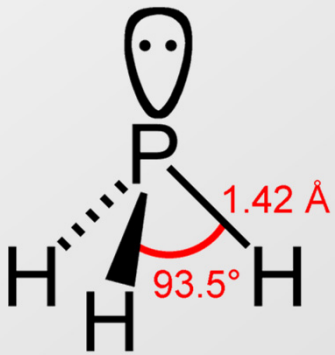
hidroksiapatit je osnovni sastojak kosti i zuba, a nalazi se i u DNK i ATP

služi za održavanje pH u ćeliji

P(-III): FOSFIN

- **PH_3** - fosfin je bezbojan, zapaljiv i otrovan gas; čist nema miris, ali usled tragova P_2H_4 ima miris belog luka





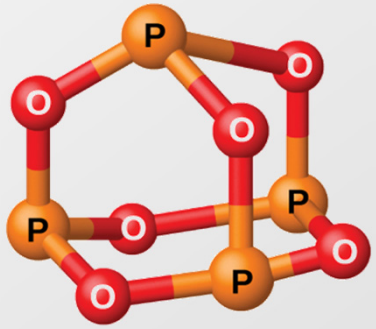
- Dobro se rastvara u vodi pri čemu se dobija rastvor baznih svojstava, ali je mnogo slabija baza od amonijka

- Dobijanje **PH_3** - hidroliza fosfida:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 2\mathbf{PH_3}(g) + 3Ca(OH)_2(s)$$

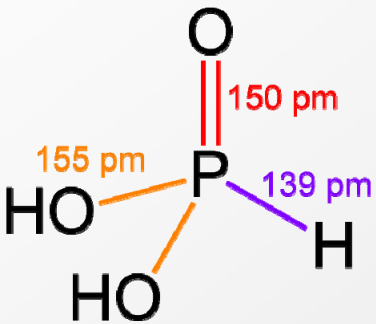
- Primena **PH_3** - za sintezu organskih jedinjenja sa fosforom

P(III)



- **P_4O_6** - otrovan fosfor(III)-oksid je čvrsta supstanca bele boje, a dobija se oksidacijom uz kontrolisanu količinu kiseonika: $P_4 + 3O_2 \rightarrow$ **P_4O_6**

- **H_2PHO_3** - fosforasta kiselina je dvobazna kiselina:



$$H_2PHO_3 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{hidrogenfosfit-jon}}{HPHO_3^-} + H_3O^+ \quad K_{a,1} = 5{,}0\cdot10^{-2}$$

$$HPHO_3^- + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{fosfit-jon}}{PHO_3^{2-}} + H_3O^+ \quad K_{a,2} = 2{,}0\cdot10^{-7}$$

- dobijanje: $P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_2PHO_3$

$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_2PHO_3 + 3HCl$

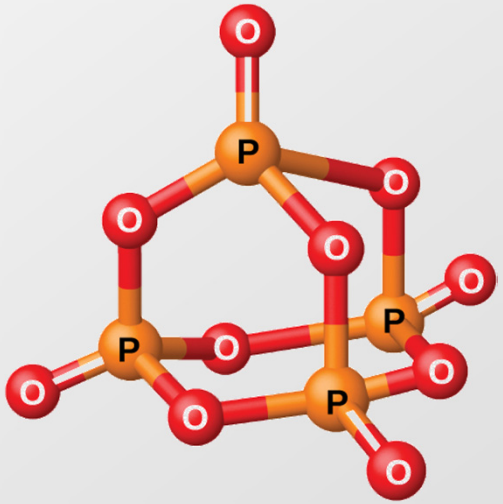
- jako R.S. u baznoj sredini:

$$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow PHO_3^- + 3OH^- \quad E^\ominus = -1{,}12\ V$$

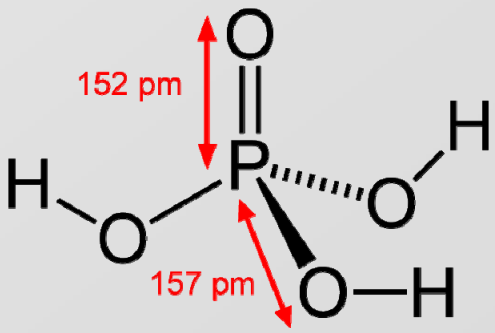
- **P_4O_{10}** - fosfor(V)-oksid je čvrsta supstanca bele boje, koja se dobija oksidacijom u višku kiseonika:

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow \mathbf{P_4O_{10}}$$

a ima veliki afinitet prema vodi pa se koristi kao sredstvo za sušenje



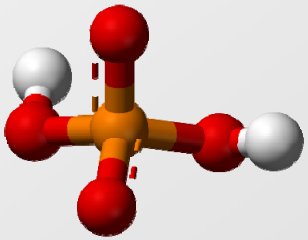
- **H_3PO_4** - fosforna (ortofosforna) kiselina je čvrsta supstanca u čistom obliku, ali je komercijalni proizvod 85 mas.% rastvor



P(V): FOSFORNA KISELINA

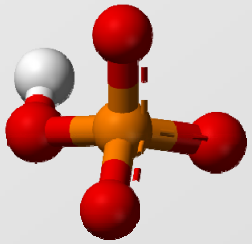
- Trobazna kiselina:

$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$ $K_{a,1}=7,5 \cdot 10^{-2}$



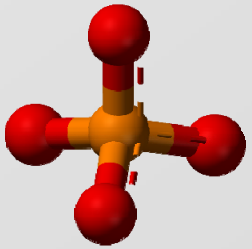
dihidrogenfosfat-jon pokazuje kiselu reakciju
„primarni fosfat"

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $K_{a,2}=6,2 \cdot 10^{-8}$



hidrogenfosfat-jon pokazuje baznu reakciju
„sekundarni fosfat"

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$ $K_{a,3}=3,6 \cdot 10^{-13}$



fosfat-jon pokazuje veoma baznu reakciju
„tercijarni fosfat"

- Nema oksidaciona svojstva

P(V): FOSFORNA KISELINA

- Dobijanje **H_3PO_4**:

iz oksida: $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4\mathbf{H_3PO_4}$

iz fluoroapatita:

„fosfogips"

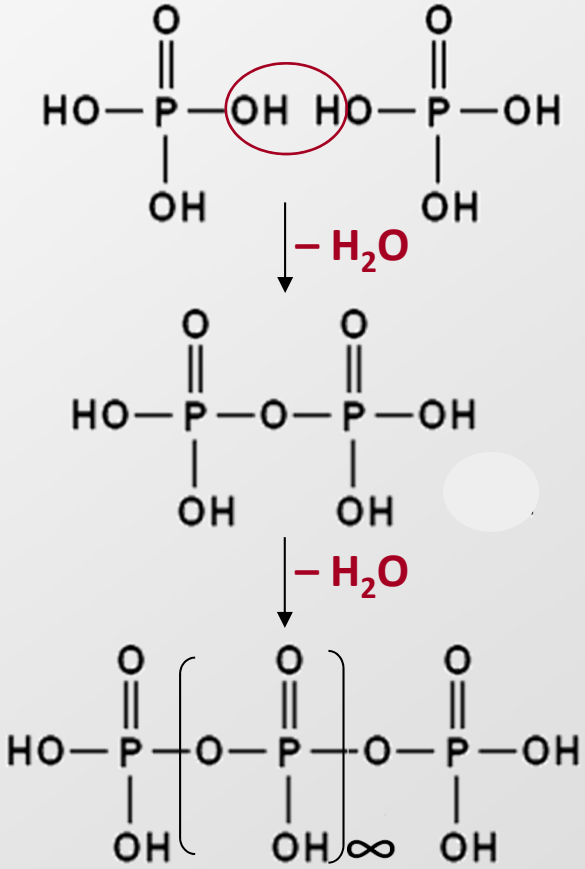
$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 3\mathbf{H_3PO_4} + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF$$

- Primena **H_3PO_4**: u industriji veštačkih đubriva
  za proizvodnju različitih soli
  za „fosfatiranje" metala – čišćenje površine metala od proizvoda korozije i prevlačenje slojem fosfata

- Primena **PO_4^{3-}**: u industriji veštačkih đubriva: $Ca(H_2PO_4)_2$ je „superfosfat", ali i „trostruki superfosfat"
  dodatak deterdžentima: $Na_5P_3O_{10}$ gradi komplekse sa Mg^{2+} i Ca^{2+} i tako omekšava vodu
  sastojci praška za pecivo, pasti za zube, pića

P(V): FOSFORNA KISELINA

- **H_3PO_4** ima sklonost ka *polimerizaciji* kada nastaju polifosforne kiseline:

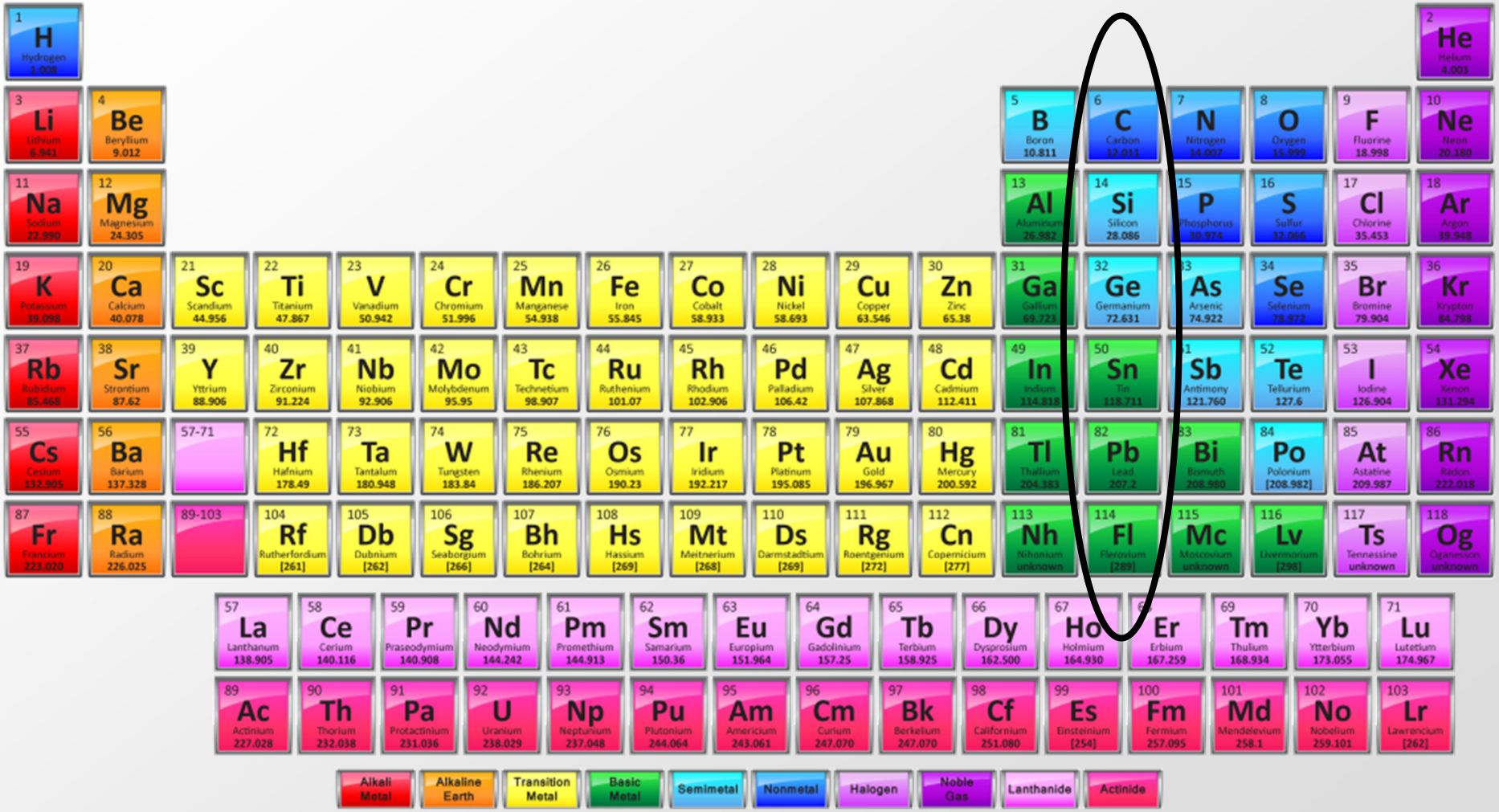


H_3PO_4
ortofosforna

$H_4P_2O_7$
pirofosforna (difosforna)

$(HPO_3)_n$
metafosforna i polifosforne

GRUPA UGLJENIKA



GRUPA UGLJENIKA

Nalaženje: ugljenik je 16. element po zastupljenosti (na 3. u ljudskom telu), a nalazi se u $CaCO_3$ i $MgCO_3$, uglju i nafti, CO_2, i veoma retko u elementarnom stanju kao grafit ili dijamant;

silicijum je posle kiseonika najzastupljeniji hemijski element, a javlja se u obliku SiO_2 i silikata (95 % Zemljine kore);

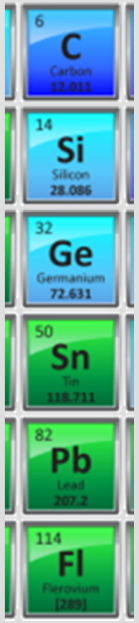
germanijum redak (ide uz Si);

kalaj u SnO_2;

olovo (krajnji stabilan proizvod raspada svih prirodnih radioaktivnih elemenata) u PbS;

flerovijum je veštački dobijen;

C je nemetal
Si i **Ge** su semimetali
Sn, **Pb** i **Fl** su metali



GRUPA UGLJENIKA

Primena: C(dijam.)
- za izradu reznih alata (za sečenje, brušenje, bušenje, poliranje)
- za izradu nakita (1 karat = 0,200 g)

C(grafit)
- za izradu grafitnih elektroda, četkica za elektromotore, sredstava za podmazivanje, olovaka
- za izradu termootpornih sudova i kalupa

Si
- za proizvodnju komponenata savremene elektronike (poluprovodnici)

Pb
- legure za lemljenje, zaštita od zračenja

Sn
- beli lim (kalajisani gvozdeni lim za izradu konzervi)

GRUPA UGLJENIKA

ns^2np^2: 4 valentna e^- pa je maksimalni oksidacioni broj IV

Oksidaciona stanja:

C, Si, Ge: IV (izuzetak CO i retka jedinjenja Ge(II))

Sn, Pb: II, IV

Fizička svojstva:

C(grafit): čvrsta mekana supstanca sive boje, metalnog sjaja, dobro provodi struju, t_t = 4100 °C što je najviše od svih elemenata

C(dijamant): bezbojan, izuzetno tvrd (10 po Mosovoj skali što je maksimalno), dobro provodi toplotu, ne provodi struju

Si: srebrnastosive boje, metalnog sjaja

Sn, Pb: srebrnastobeli, meki metali, niske t_t

GRUPA UGLJENIKA

Hemijska svojstva:

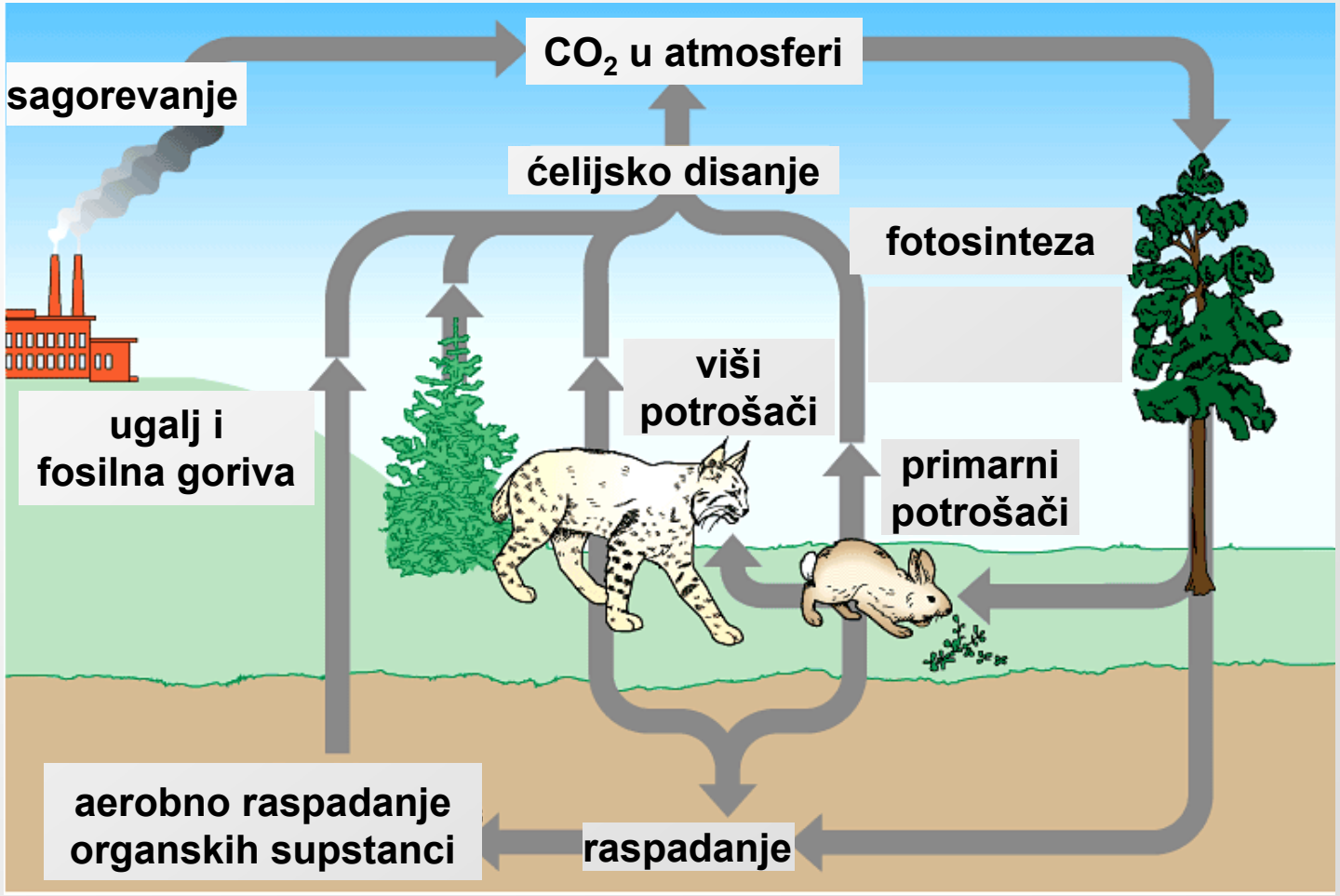
- sva jedinjenja u kojima imaju oksidacioni broj IV su kovalentnog tipa (ne postoje joni E^{4+}) dok je kod jedinjenja u kojima im je oksidacioni broj II pretežan udeo kovalentne veze
- ugljenik jedini gradi višestruke veze
- sposobnost *katenacije* najizraženija kod ugljenika zbog vrlo jake C–C veze (E = 356 kJ mol^{-1}) i na ovoj osobini se zasniva cela ORGANSKA HEMIJA
- Sn(II) i Sn(IV) su jednako stabilni dok su jedinjenja Pb(II) mnogo stabilnija od Pb(IV)

Hidridi C_nH_{2n+2} :

- $n = \infty$ (za C), $n = 8$ (za Si), $n = 5$ (za Ge), $n = 2$ (za Sn)
- jedino su hidridi C stabilne supstance
- imaju neutralna svojstva
- ne reaguju sa vodom

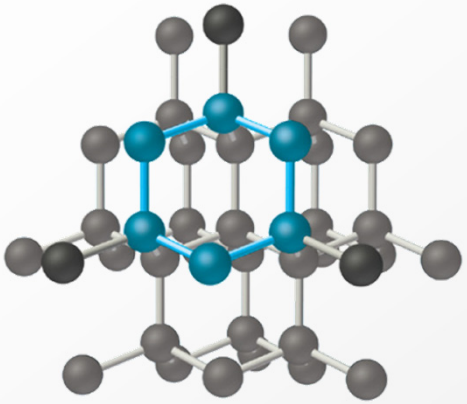
UGLJENIK

Kruženje ugljenika uključuje biološki svet, organske i neorganske prirodne materije

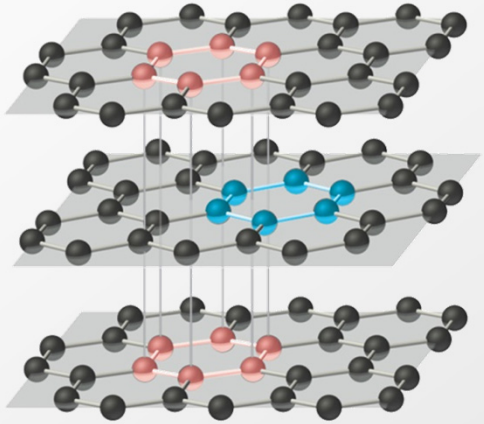


Ekološki problemi su izazvani ljudskom aktivnošću usled koje je povećana emisija CO_2 u atmosferu (efekat staklene bašte)

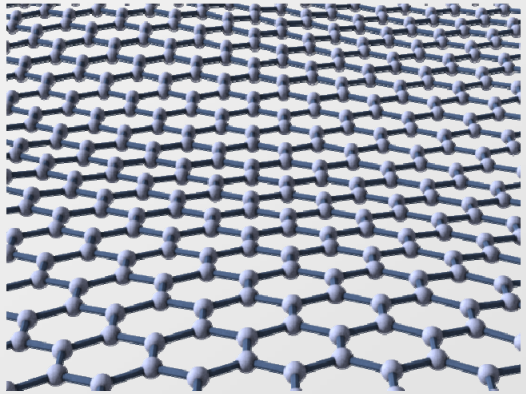
ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA



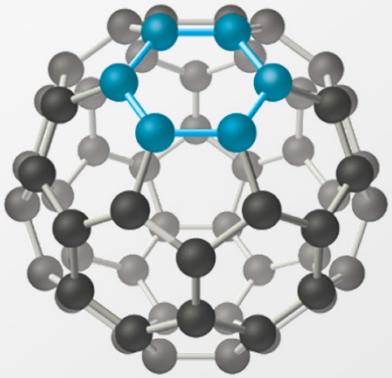
dijamant



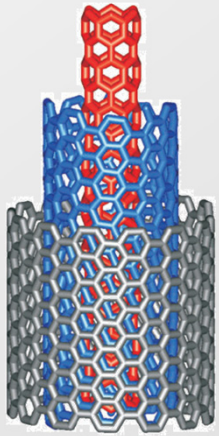
grafit



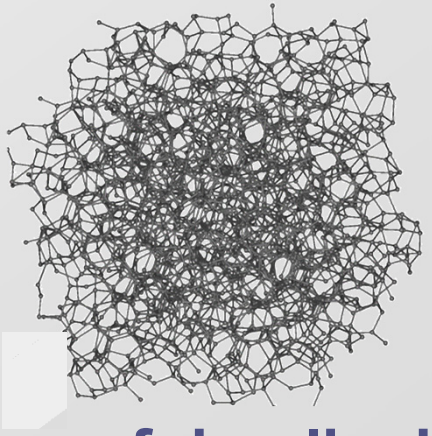
grafen



fuleren

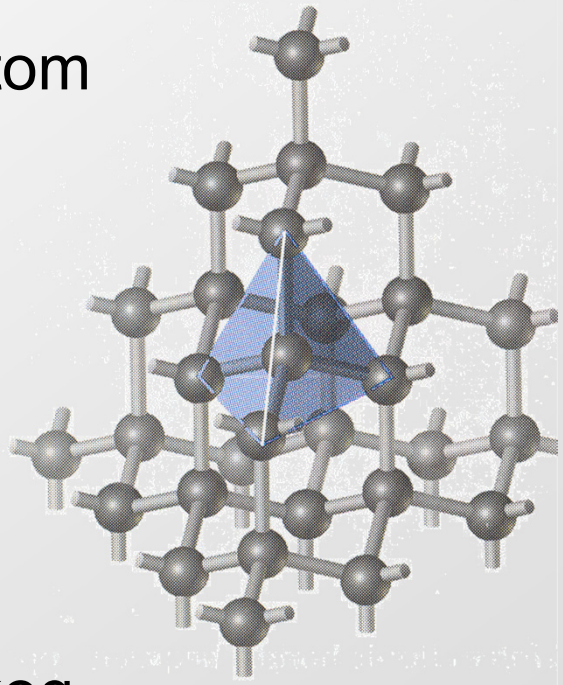


ugljenična nanocev



amorfni ugljenik

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA



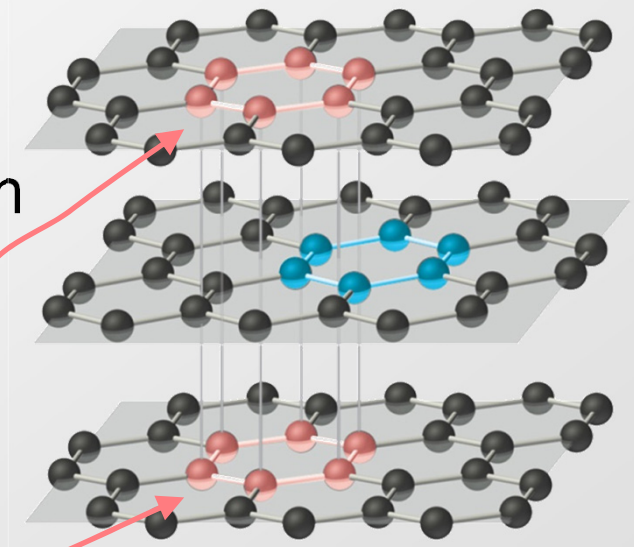
DIJAMANT je modifikacija u kojoj je svaki atom ugljenika sp^3 hibridizovan što znači da ugljenik gradi četiri veze maksimalne jačine u celoj 3D strukturi

Dobijanje:

- iz prirodnih nalazišta
- veštačkim putem:
  1. iz grafita pod dejstvom visokog pritiska i temperature
  2. hemijskom depozicijom iz gasovite faze (CH_4+H_2 na podlogu)

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA

GRAFIT je nešto stabilnija modifikacija u kojoj su atomi ugljenika sp^2 hibridizovani dok je četvrti e^- delokalizovan na ceo sloj što znači da grafit ima slojevitu strukturu u kojoj su susedni slojevi pomereni tako da se svaki drugi sloj se nalazi jedan iznad drugog



Dobijanje:

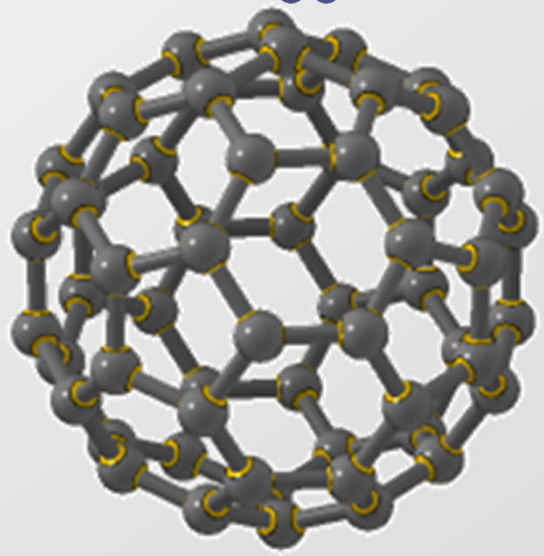
- iz prirodnih nalazišta
- veštačkim putem reakcijom koksa sa SiO_2:

$$SiO_2(l) + 3C(s) \rightarrow \mathbf{C(grafit)} + Si(g) + 2CO(g)$$

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA

FULEREN je modifikacija u kojoj su atomi ugljenika sp^2 hibridizovani, a međusobno su povezani u petočlane i šestočlane prstenove; u njihovu strukturu mogu se ugraditi atomi ili mali molekuli

C_{60}



Dobijanje:

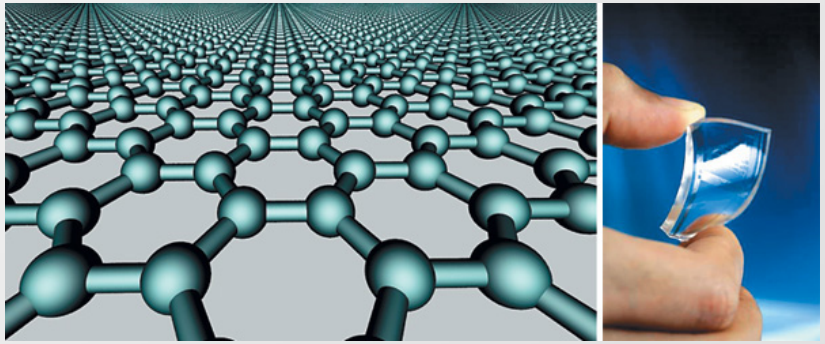
- reakcijom u električnom luku između dve grafitne elektrode u inertnom gasu

Potencijalna **primena:**

- u lečenju kancera

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA

GRAFEN je modifikacija u kojoj su atomi ugljenika sp^2 hibridizovani čineći idealni 2D materijal



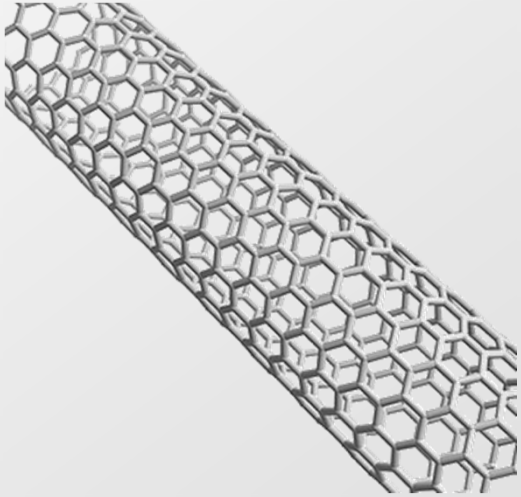
Dobijanje:

- „razlistavanjem" grafita dobija se planarni sloj atoma C debljine tačno 1 atom

Potencijalna **primena:**

- efikasniji tranzistori, integralna kola i kondenzatori zbog neobičnih električnih, mehaničkih, termičkih i drugih svojstava

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA



UGLJENIČNE NANOCEVI se mogu zamisliti kao savijen sloj grafita u cev; prečnika su od 1 do 3 nm, a dužine i nekoliko stotina mikrona

Dobijanje:

- hemijskom depozicijom gasovitog ugljenika

Primena:

- dodaju se polimerima za poboljšanje električnih, mehaničkih i termičkih svojstava
- u medicini kao nosač za rast kostiju

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA

AMORFNI UGLJENIK uvek sadrži primese, a čine ga:

KOKS:

- proizvodi se u ogromnim količinama
- dobijanje: suva destilacija uglja
- primena: osnovno R. S. u metalurgiji

ČAĐ:

- izgrađena od sitnih čestica različitog oblika
- dobijanje: nepotpuno sagorevanje ugljovodonika ili naglo hlađenje gasova koji sadrže CO
- primena: u gumarskoj industriji za ojačavanje

AKTIVNI UGALJ:

- ima ogromnu specifičnu površinu i veliku sposobnost adsorbovanja drugih supstanci
- dobijanje: zagrevanje organskih supstanci (drvo, kosti, ...) bez prisustva vazduha
- primena: kao adsorbens u gas-maskama, sredstvo za prečišćavanje vode za piće, u medicini kod trovanja

KARBIDI

KARBIDI su binarna jedinjenja sa metalima i semimetalima, a mogu biti:

- ***jonski*** - karbidi metala (CaC_2, Al_4C_3, ...)

  najvažniji karbid inače je **CaC_2**, koji se dobija:

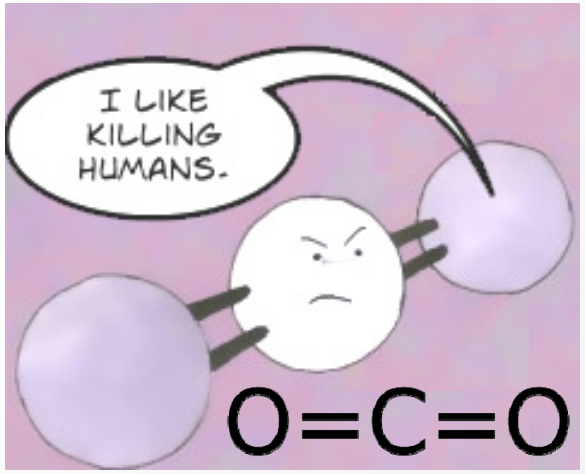
  $$CaO + 3C \rightarrow \mathbf{CaC_2} + CO$$

  a hidrolizuje burno: $\mathbf{CaC_2} + 2H_2O \rightarrow C_2H_2\,(g) + Ca(OH)_2$

- ***kovalentni*** - karbidi nemetala (SiC - karborundum ima strukturu dijamanta i odlikuje ga izuzetna čvrstoća)

- ***intersticijalni (metalni)*** - karbidi prelaznih elemenata (WC, VC) kod kojh je C smešten u šupljinama kristalne rešetke metala

OKSIDI



- **CO_2** - ugljen(IV)-oksid ili ugljen-dioksid je gas bez boje, mirisa i ukusa
- **CO_2** je anhidrid ugljene kiseline

- **CO** - ugljen(II)-oksid ili ugljen-monoksid je izuzetno otrovan gas bez boje, mirisa i ukusa
- **CO** je neutralan oksid
- **CO** je dobar ligand (karbonili)

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad \Delta_r H^\ominus = 172\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \qquad K_c = 1 \text{ na } 610\ ^\circ\text{C}$$

OKSIDI: CO

- Laboratorijsko dobijanje **CO** - dehidratacija mravlje kiseline:

$$HCOOH \xrightarrow[100\ °C]{H_2SO_4\ (konc.)} \mathbf{CO} + H_2O$$

- Industrijsko dobijanje **CO**:

$$2C + O_2 \rightarrow 2\mathbf{CO}$$

generatorski gas

$$C + H_2O \rightarrow \mathbf{CO} + H_2$$

vodeni gas

- Primena **CO**: vodeni gas za dobijanje H_2 i metanola
  generatorski gas za zagrevanje u industriji

zbog velike količine toplote koja se oslobađa:

$$2\mathbf{CO} + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad \Delta_r H^{\ominus} = -566\ kJ\ mol^{-1}$$

OKSIDI: CO_2

- Laboratorijsko dobijanje **CO_2**:
  - žarenjem karbonata:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + \mathbf{CO_2}$$

  - reakcijom kiselina sa karbonatima ili bikarbonatima:

$$2HCl + CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 + H_2O + \mathbf{CO_2}$$

  - sagorevanjem C:

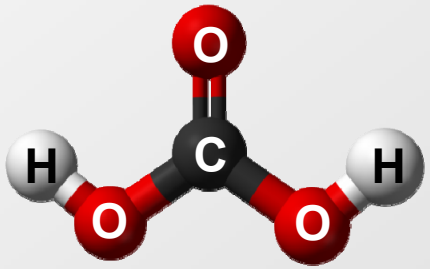
$$C + O_2 \rightarrow \mathbf{CO_2}$$

- Industrijsko dobijanje **CO_2** - tretiranje vodenog gasa vodenom parom:

$$CO + H_2O \xrightarrow[Fe_2O_3]{400\ ^oC} H_2 + \mathbf{CO_2}$$

- Primena **CO_2**: sredstvo za gašenje požara
  proizvodnja gaziranih pića
  suvi led, $CO_2(s)$

UGLJENA KISELINA



- **H_2CO_3** - ugljena kiselina je slaba kiselina, a nastaje rastvaranjem CO_2:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons \mathbf{H_2CO_3} \qquad K = 5{,}6\cdot10^{-4}$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \mathbf{HCO_3^-} \qquad K_{a,1} = 2{,}5\cdot10^{-4}$$

$$CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \mathbf{HCO_3^-} \qquad K_{a,1}(CO_2) = K\cdot K_{a,1} = 1{,}4\cdot10^{-7}$$

hidrogenkarbonat-jon

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \mathbf{CO_3^{2-}} \qquad K_{a,2} = 4{,}8\cdot10^{-11}$$

karbonat-jon

- Hidrogenkarbonat-jon može i da hidrolizuje i da jonizuje pa spada u amfolite
- Karbonat-jon hidrolizuje
- Ravnoteža između karbonata i hidrogenkarbonata:

$$\mathbf{CO_3^{2-}} + CO_2(g) + H_2O \underset{t}{\rightleftharpoons} 2\mathbf{HCO_3^-}$$

UGLJENA KISELINA

- Osim karbonata alkalnih metala, svi ostali su teško rastvorni, pa se nalaze i u prirodi u obliku krečnjačkih stena: kalcit ($CaCO_3$), dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) i magnezit ($MgCO_3$)
- Svi hidrogenkarbonati su rastvorni
- Dobijanje Na_2CO_3 i $NaHCO_3$ - SOLVEJEV POSTUPAK:

I: U koncentrovani rastvor NaCl uvodi se NH_3, pa CO_2:

$$NaCl(conc) + NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O \rightarrow Na^+, Cl^-, NH_4^+, HCO_3^-$$

II: Taloži se ono što je najmanje rastvorno:

$$Na^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow \mathbf{NaHCO_3}(s)$$

III: Sušenje i žarenje:

$$2NaHCO_3 \rightarrow \mathbf{Na_2CO_3} + CO_2 + H_2O$$

PSEUDOHALOGENA JEDINJENJA

- Pseudohalogena jedinjenja sadrže azot i ugljenik vezane trostrukom vezom (linearna geometrija), veoma su otrovni, a najpoznatiji predstavnici su:

jedinjenje	i	odgovarajući jon:
HCN cijano-vodonik, cijanovodonična kiselina		CN^- cijanid-jon
$(CN)_2$ dicijan		---
---		OCN^- cijanat-jon
$(SCN)_2$ tiocijan		SCN^- tiocijanat-jon

- CN^-, OCN^- i SCN^- su ligandi, npr: $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

SILICIJUM

- Silicijum iako ima metalni sjaj, ima strukturu dijamanta što nije karakteristika metala
- Industrijsko dobijanje **Si** čistoće 98 mas.% vrši se redukcijom SiO_2 pomoću koksa u električnim pećima:

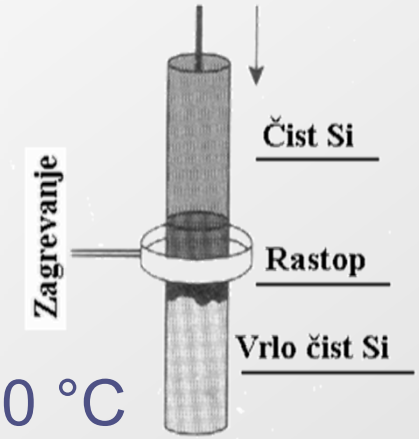
$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{t} \mathbf{Si} + 2CO$$

- Industrijsko dobijanje vrlo čistog **Si** (primese < $1 \cdot 10^{-9}$ at. %) vrši se tretiranjem sirovog Si:

I: $Si(s) + 3HCl(g) \rightarrow SiHCl_3(l) + H_2$

II: redukcija $SiHCl_3(l)$ pomoću Zn ili Mg

zonalna rafinacija



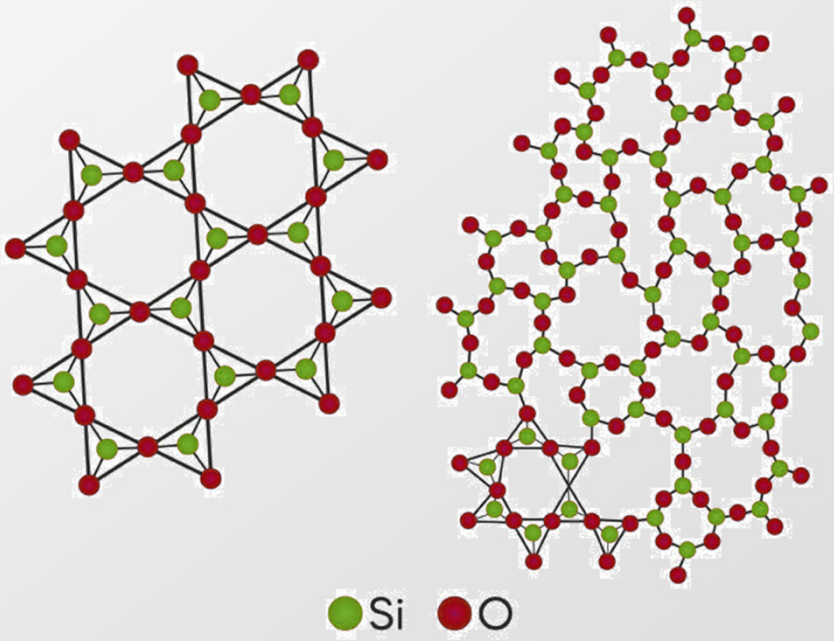
t_t=1420 °C

Šipka Si se propušta između grejača, dolazi do topljenja Si u vrlo uskoj zoni; nečistoće se koncentrišu u rastopu i posle rafinacije nalaze se na jednom kraju šipke koji se seče i odbacuje.

SILICIJUM-DIOKSID

- **SiO_2** - silicijum(IV)-oksid ili silicijum-dioksid ne postoji u obliku pojedinačnih molekula već gradi trodimenzionalne mreže
- Može se naći u nekoliko kristalnih modifikacija (najvažnija je α-kvarc, a od poznatijih tu su još tridimit i kristobalit), i u amorfnom obliku (staklo, kvarcno staklo)

kristalni SiO_2
kvarc
čvrst,
tvrd,
visoka t_t,
piezoelektrik



amorfni SiO_2
staklo
nastaje pri hlađenju rastopa SiO_2 (neuređena struktura)

SILICIJUM-DIOKSID

- **SiO_2** je nerastvorljiv i hemijski inertan
- Reaguje sa fluorovodoničnom kiselinom:

$$SiO_2(s) + 4HF(aq) \rightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l)$$

- U rastvoran oblik prevodi alkalnim topljenjem:

$$SiO_2(s) + 2NaOH(l) \rightarrow Na_2SiO_3(l) + H_2O(l)$$

$$SiO_2(s) + 2KOH(l) \rightarrow K_2SiO_3(l) + H_2O(l)$$

- Natrijum-silikat i kalijum-silikat su jedini silikati rastvorljivi u vodi pa kako liče na staklo nazivaju se **VODENO STAKLO**; kada se na njihov rastvor deluje kiselinom taloži se silicijumna kiselina, $SiO_2 \cdot xH_2O$

- Obično staklo se dobija mešanjem SiO_2, Na_2CO_3 i $CaCO_3$ i ima približnu formulu $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, a vatrostalno kada se Na zameni B ili Al

SILIKATI

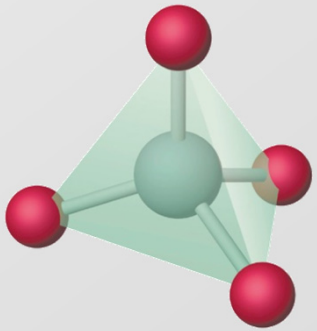
- **$SiO_2 \cdot xH_2O$** je formula silicijumne kiseline iako se očekuje da to bude H_4SiO_4, ali molekuli se lako kondenzuju dajući polimerne oblike

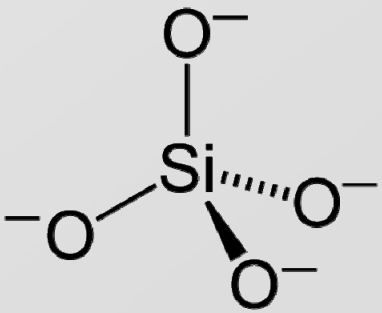
- Primena **$SiO_2 \cdot xH_2O$**: kao sredstvo za sušenje (jer ima vrlo razuđenu površinu), **„silika-gel"**

kao adsorbens i nosač katalizatora

- Iako je **$SiO_2 \cdot xH_2O$** nedefinisana kiselina (hidratisani SiO_2 u manjoj ili većoj meri), njene „soli", tj. **silikati** su veoma definisani

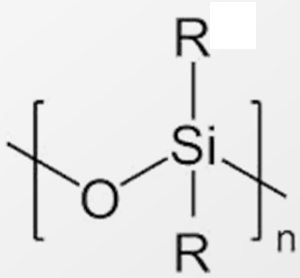
- U svim **silikatima** Si je tetraedarski okružen sa 4 atoma O pa se i prikazuju pomoću SiO_4 jedinki:





SILIKONI

- **Silikoni** su polimeri na bazi silicijuma čija je osnovna jedinica:



- Fizička svojstva **silikona**:
  - termička i hemijska stabilnost
  - hidrofobnost
  - izolacione i mazive osobine
  - elastičnost
  - netoksičnost
- Primena **silikona**:
  - nauka
  - medicina i estetska hirurgija
  - tehnika

KALAJ I OLOVO

- **Kalaj** i **olovo** su metali stabilni na vazduhu i otporni prema koroziji, jer se njihova površina prevlači zaštitnim slojem oksida (pasiviranje)
- **Kalaj** postoji u dve alotropske modifikacije: **sivi Sn** $\overset{13\ °C}{\rightleftharpoons}$ **beli Sn**

  nemetalna svojstva — metalna svojstva
- Najznačajnija jedinjenja su oksidi:

  SnO_2: komponenta glazure u industriji keramike
  PbO: najstabilniji oksid; amfoteran
  Pb_3O_4: minijum ($2PbO \cdot PbO_2$), mešoviti oksid
  PbO_2: jako oks. sredstvo; primena kod olovnih akumulatora

- Hidroksidi M(II) su amfoterni:

  $$M(OH)_2(s) + OH^- \rightarrow [M(OH)_3]^-$$
  $$M(OH)_2(s) + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + 2H_2O$$

MINIJUM

- Dokaz da se u **minijumu** (**$Pb_3O_4 \equiv 2PbO \cdot PbO_2$**) nalazi olovo u dva različita oks. stanja:

$$\overset{II,\ IV}{Pb_3O_4}(s) + 4HNO_3(razbl.) \rightarrow 2\overset{II}{Pb(NO_3)_2}(aq) + \overset{IV}{PbO_2}(s) + 2H_2O(l)$$

Talog se tretira koncentrovanom HCl

$$PbO_2(s) + 4HCl(konc.) \rightarrow PbCl_2 + Cl_2(g) + 2H_2O(l)$$

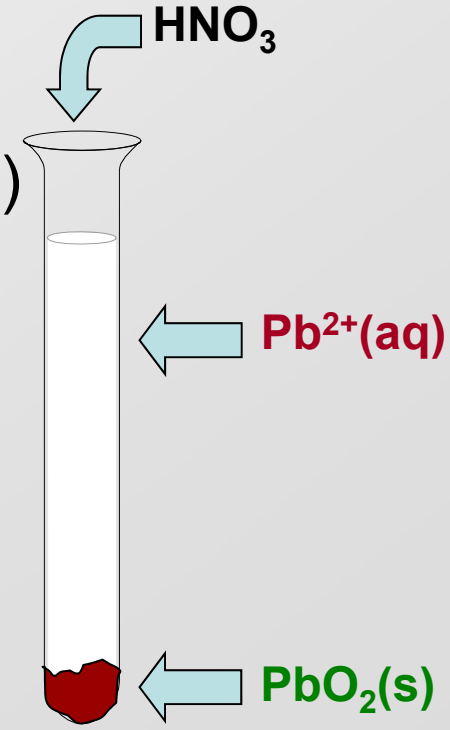
Rastvor se tretira I^- ili Cl^- ili CrO_4^{2-} ili SO_4^{2-}-jonima

$$Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow PbI_2(s)$$

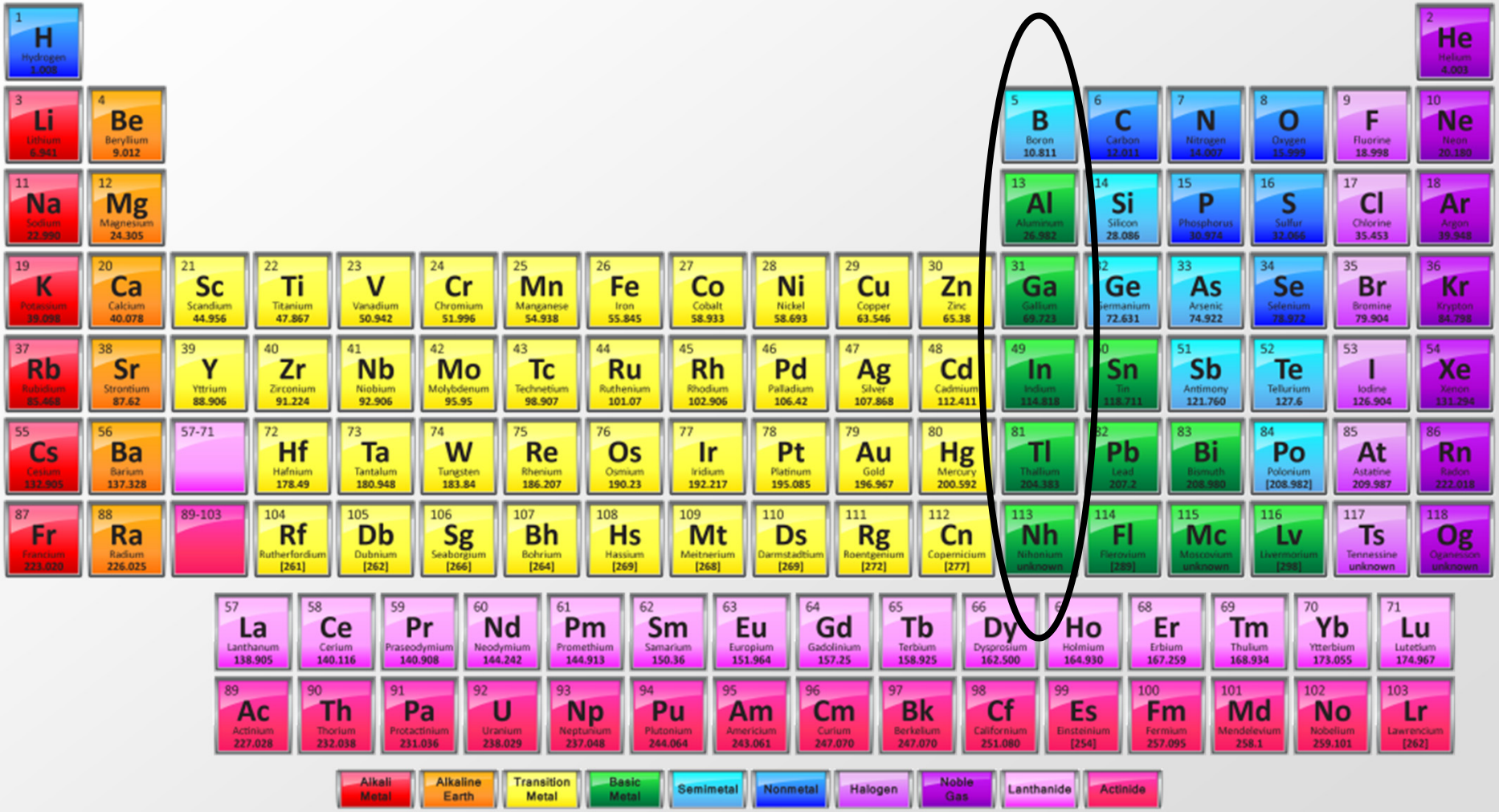
$$Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow PbCl_2(s)$$

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$$

$$Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s)$$



GRUPA BORA


1 H Hydrogen 1.008
2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941
4 Be Beryllium 9.012
5 B Boron 10.811
6 C Carbon 12.011
7 N Nitrogen 14.007
8 O Oxygen 15.999
9 F Fluorine 18.998
10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990
12 Mg Magnesium 24.305
13 Al Aluminum 26.982
14 Si Silicon 28.086
15 P Phosphorus 30.974
16 S Sulfur 32.066
17 Cl Chlorine 35.453
18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098
20 Ca Calcium 40.078
21 Sc Scandium 44.956
22 Ti Titanium 47.867
23 V Vanadium 50.942
24 Cr Chromium 51.996
25 Mn Manganese 54.938
26 Fe Iron 55.845
27 Co Cobalt 58.933
28 Ni Nickel 58.693
29 Cu Copper 63.546
30 Zn Zinc 65.38
31 Ga Gallium 69.723
32 Ge Germanium 72.631
33 As Arsenic 74.922
34 Se Selenium 78.972
35 Br Bromine 79.904
36 Kr Krypton 84.798
37 Rb Rubidium 85.468
38 Sr Strontium 87.62
39 Y Yttrium 88.906
40 Zr Zirconium 91.224
41 Nb Niobium 92.906
42 Mo Molybdenum 95.95
43 Tc Technetium 98.907
44 Ru Ruthenium 101.07
45 Rh Rhodium 102.906
46 Pd Palladium 106.42
47 Ag Silver 107.868
48 Cd Cadmium 112.411
49 In Indium 114.818
50 Sn Tin 118.711
51 Sb Antimony 121.760
52 Te Tellurium 127.6
53 I Iodine 126.904
54 Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905
56 Ba Barium 137.328
57-71
72 Hf Hafnium 178.49
73 Ta Tantalum 180.948
74 W Tungsten 183.84
75 Re Rhenium 186.207
76 Os Osmium 190.23
77 Ir Iridium 192.217
78 Pt Platinum 195.085
79 Au Gold 196.967
80 Hg Mercury 200.592
81 Tl Thallium 204.383
82 Pb Lead 207.2
83 Bi Bismuth 208.980
84 Po Polonium [208.982]
85 At Astatine 209.987
86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020
88 Ra Radium 226.025
89-103
104 Rf Rutherfordium [261]
105 Db Dubnium [262]
106 Sg Seaborgium [266]
107 Bh Bohrium [264]
108 Hs Hassium [269]
109 Mt Meitnerium [268]
110 Ds Darmstadtium [269]
111 Rg Roentgenium [272]
112 Cn Copernicium [277]
113 Nh Nihonium unknown
114 Fl Flerovium [289]
115 Mc Moscovium unknown
116 Lv Livermorium [298]
117 Ts Tennessine unknown
118 Og Oganesson unknown
57 La Lanthanum 138.905
58 Ce Cerium 140.116
59 Pr Praseodymium 140.908
60 Nd Neodymium 144.242
61 Pm Promethium 144.913
62 Sm Samarium 150.36
63 Eu Europium 151.964
64 Gd Gadolinium 157.25
65 Tb Terbium 158.925
66 Dy Dysprosium 162.500
67 Ho Holmium 164.930
68 Er Erbium 167.259
69 Tm Thulium 168.934
70 Yb Ytterbium 173.055
71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium 227.028
90 Th Thorium 232.038
91 Pa Protactinium 231.036
92 U Uranium 238.029
93 Np Neptunium 237.048
94 Pu Plutonium 244.064
95 Am Americium 243.061
96 Cm Curium 247.070
97 Bk Berkelium 247.070
98 Cf Californium 251.080
99 Es Einsteinium [254]
100 Fm Fermium 257.095
101 Md Mendelevium 258.1
102 No Nobelium 259.101
103 Lr Lawrencium [262]
Alkali Metal
Alkaline Earth
Transition Metal
Basic Metal
Semimetal
Nonmetal
Halogen
Noble Gas
Lanthanide
Actinide

GRUPA BORA

Nalaženje: bor je redak, a najvažniji minerali su boraks, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 3H_2O$ i kernit, $Na_2[B_4O_6(OH)_2]\cdot 3H_2O$; aluminijum je najrasprostranjeniji metal u Zemljinoj kori (8,3 mas.%) i 3. uopšte (iza O i Si), a najvažnija ruda je boksit, $AlO_x(OH)_{3-2x}$, $0 < x < 1$; galijum, indijum i talijum se u obliku sulfida nalaze u rudama cinka; nihonijum je veštački dobijen

B je tipičan nemetal

Al, **Ga**, **In**, **Tl** i **Nh** su metali

ns^2np^1: 3 valentna e^-

Oksidaciona stanja: **III** i I

Hemijska svojstva:

- jedinjenja B(III) su kovalentna, a jedinjenja ostalih elemenata(III) imaju znatan udeo kovalentne veze
- niz grupu raste stabilnost jedinjenja sa oks. brojem I

ALUMINIJUM

Al - aluminijum je mek metal, srebrnaste boje, niske t_t, male gustine, velike toplotne i električne provodnosti,otporan prema koroziji, lako se obrađuje

Primena: predmeti od čistog Al imaju malu čvrstoću, pa se Al legira sa Mg, Si, Mn, Cu, Zn (npr. duraluminijum) i te legure se koriste u svim oblastima tehnike (automobilski i avionski delovi) i svakodnevnog života (posuđe, folija, ...); redukciono sredstvo pri dobijanju metala iz njihovih oksida (aluminotermija)

ALUMINIJUM

Industrijsko dobijanje: iz boksita u 2 faze

I faza: prečišćavanje boksita i dobijanje Al_2O_3 (glinica)
II faza: elektroliza rastopa glinice

I faza:

1. tretiranje boksita koncentrovanim NaOH (100 ºC, *p*)

$$\mathbf{Al_2O_3}(s) + 2OH^- + 3H_2O \rightarrow \mathbf{[Al(OH)_4]^-} + \text{crveni mulj}$$

nečistoće: Fe_2O_3 i SiO_2 su glavne primese, a odvajaju se filtriranjem

2. razblaživanje

$$\mathbf{[Al(OH)_4]^-} \rightarrow \mathbf{Al(OH)_3}(s) + OH^-$$

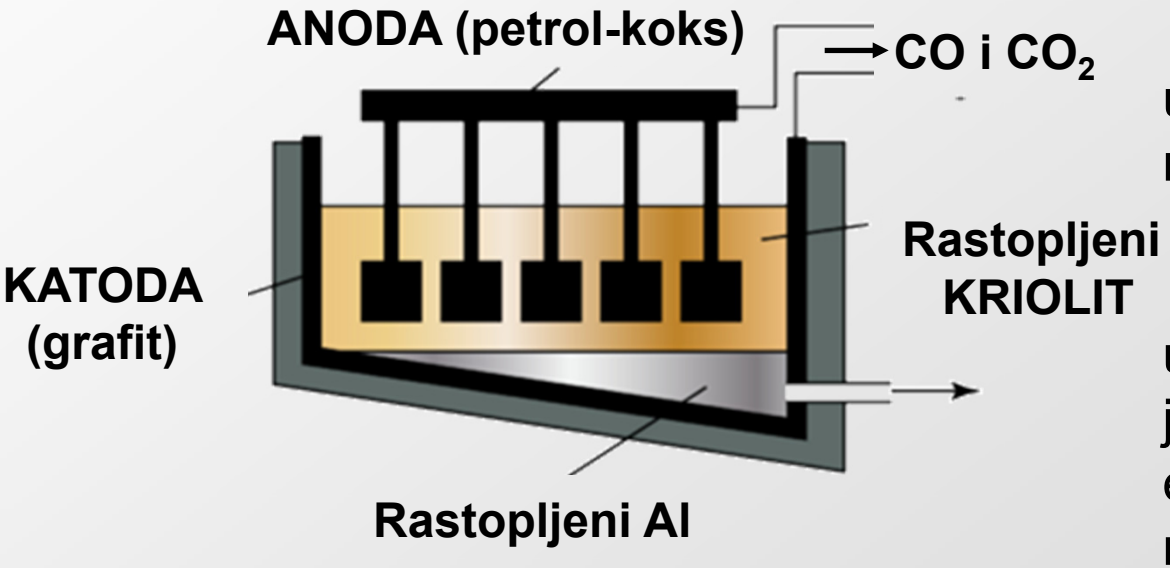
3. sušenje i žarenje

$$\mathbf{Al(OH)_3}(s) \rightarrow \mathbf{Al_2O_3}(s) + H_2O(g)$$

Industrijsko dobijanje:

II faza: $2\mathbf{Al_2O_3} \rightarrow 4\mathbf{Al} + 3O_2$

Al_2O_3 ima visoku t_t (> 2000 ºC) i nije pogodan da bude elektrolit pa se koristi smeša: >80 % kriolita, $Na_3[AlF_6]$, 2-8 % Al_2O_3 i CaF_2, MgF_2, AlF_3, Li_2CO_3:



uloga kriolita je da snizi radnu t na 950 ºC - topitelj

uloga ostalih supstanci je da povećavaju električnu provodnost rastopa i smanje ispuštanje fluora u atmosferu

ALUMINIJUM

Hemijsko ponašanje:

- reaguje sa kiselinama čiji anjon nema oksidaciona svojstva uz izdvajanje H_2:

$$2Al(s) + 6H^+(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g)$$

- ne reaguje ni sa vodom ni sa kiselinama čiji anjon ima oksidaciona svojstva (PASIVIRA SE, tj. stvara se zaštitni sloj Al_2O_3): $Al + H_2O \not\rightarrow$

$$Al + HNO_3 \not\rightarrow$$

- reaguje sa bazama uz izdvajanje H_2:

$$2Al(s) + 2OH^-(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq) + 3H_2(g)$$

- jako redukciono sredstvo i u kiseloj i u baznoj sredini:

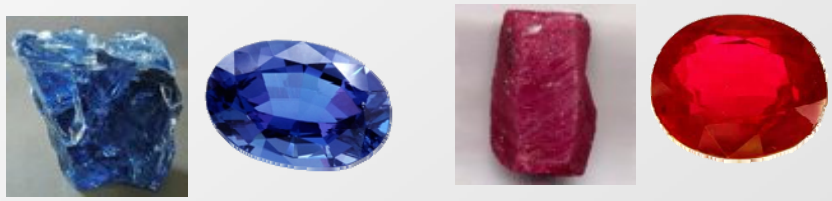
$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al(s) \qquad E^\ominus = -1{,}68\ V$$

$$[Al(OH)_4]^- + 3e^- \rightarrow Al(s) + 4OH^- \qquad E^\ominus = -2{,}31\ V$$

ALUMINIJUM-OKSID

Al_2O_3 - aluminijum-oksid ili alumina je amfoteran oksid, koji ima više kristalnih modifikacija, od kojih su najpoznatije:

- **α-Al_2O_3** ili korund - tvrd (9 po Mosovoj skali), visoka t_t, hemijski inertan, izolator, bezbojan, ali može biti obojen ako sadrži druge jone:



safir **rubin**

Primena: abrazivno sredstvo
sastojak keramičkih materijala

- **γ-Al_2O_3** - manje gustine, mekši, reaguje sa kiselinama

Primena: adsorbens
nosač katalizatora

ALUMINIJUM-HIDROKSID i Al^{3+}

$Al(OH)_3$ - aluminijum-hidroksid je slabo rastvoran amfoteran hidroksid:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3(s) + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

- Laboratorijsko dobijanje **$Al(OH)_3$** dejstvom jače baze:

$$Al^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s)$$

talog bele boje

Al^{3+} - bezbojan jon koji jako hidrolizuje:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

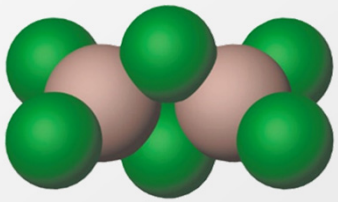
- U prisustvu anjona slabih kiselina (S^{2-}, CO_3^{2-}, CN^-, COO^-) dolazi do **potpune** hidrolize **Al^{3+}**-jona:

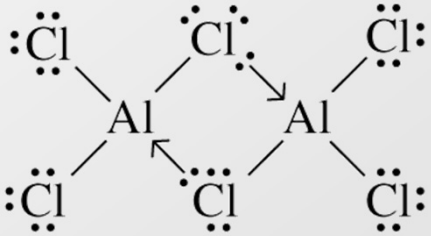
$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2O \rightarrow [Al(OH)_3(H_2O)_3](s) + 3H_3O^+$$

SOLI ALUMINIJUMA

AlX_3 - halogenidi su jedni od najvažnijih soli

$AlCl_3$ se nalazi u obliku dimera Al_2Cl_6





- Dobijanje **AlX_3**: neutralizacijom $Al(OH)_3$ kiselinom HX

  $$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow \mathbf{AlCl_3} + 3H_2O$$

  direktnom reakcijom Al sa X_2

  $$2Al + 3I_2 \rightarrow 2\mathbf{AlI_3}$$

- Primena **AlX_3**: u org. hemiji kao Fridel-Kraftsov katalizator

SOLI ALUMINIJUMA

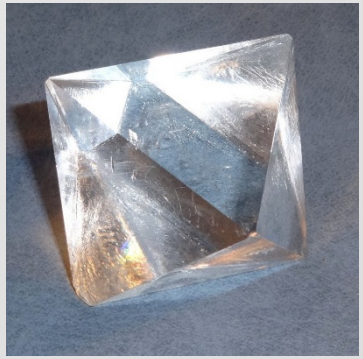
$Al_2(SO_4)_3$ - aluminijum-sulfat je takođe važna so

- Dobijanje **$Al_2(SO_4)_3$**: neutralizacijom $Al(OH)_3$ sa H_2SO_4

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{Al_2(SO_4)_3} + 6H_2O$$

- Primena **$Al_2(SO_4)_3$**: u industriji papira
  pri prečišćavanju vode za piće

$MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - aluminijum gradi dvojne soli, STIPSE, gde je M = Na^+, K^+, NH_4^+, a najpoznatija „*aluminijumova stipsa*" je aluminijum-kalijum-sulfat, **$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**:



- Primena **$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$** : za zaustavljanje krvarenja kod manjih posekotina tako što hidrolizuje u kontaktu sa vlagom iz kože, te dolazi do smanjenja pH i skupljanja krvnih sudova

ZEMNOALKALNI METALI

nerastvorljive i nerazložive supstance (oksidi) - zemlje

bazni karakter - alkalno

ZEMNOALKALNI METALI

Nalaženje: berilijum spada u retke elemente (slično B i Li) dok su magnezijum, kalcijum, stroncijum i barijum rasprostranjeni u Zemljinoj kori u obliku silikata i drugih minerala: $MgCO_3$ (magnezit), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomit), $CaCO_3$ (kalcit i aragonit), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomit), $MgSO_4 \cdot H_2O$ (kizerit), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gips); radijum nastaje radioaktivnim raspadanjem urana

Fizička svojstva: meki metali (osim Be) male gustine
srebrnastobele boje
niz grupu opada tvrdoća

Primena:
- za proizvodnju legura
- Ca kao redukciono sredstvo u sintezi V, Zr, U, Y ...
- Ca i Ba za uklanjanje tragova O_2 iz aparatura koje rade pod visokim vakuumom

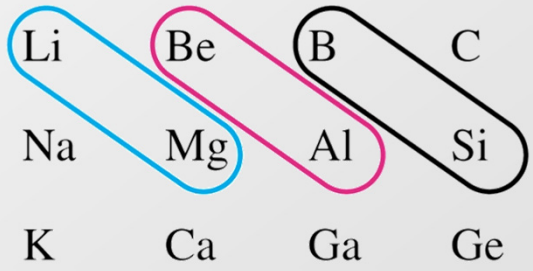
Biološki aspekt:
- jedinjenja Ca u koštanom tkivu
- Mg se nalazi u hlorofilu

ZEMNOALKALNI METALI

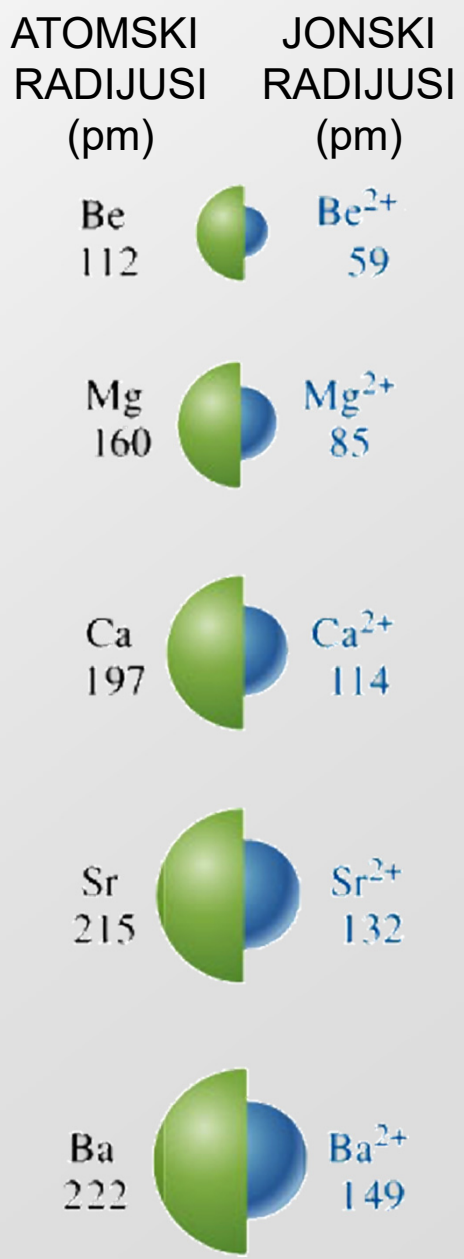
Pravilna promena svojstava niz grupu:

- energije jonizacije opadaju kao i elektronegativnost
- t_t i t_k rastu (izuzev Be koji ima najviše t_t i t_k u grupi)
- E^e opada (sve je negativniji)

Izraženo pravilo dijagonala:



- Sličnost Be i Al:
  - oba laka,
  - oba se pasiviraju,
  - oksidi i hidroksidi su im amfoterni
- Razlika Be i Al:
  - Be ima KB 4, a Al ima KB 4 i 6
  - Be tvrd, a Al mekan



ZEMNOALKALNI METALI

ns^2: stabilnu elektronsku konfiguraciju prethodnog plemenitog gasa postižu otpuštanjem $2e^-$

Oksidaciono stanje: II

Hemijska svojstva:

- u reakciji sa vodom daju hidrokside, **$M(OH)_2$**, svi osim Be, koji ne reaguje ni sa H_2O ni sa HNO_3 (Mg reaguje sa H_2O tek pri zagrevanju)
- zagrevanjem **M** na vazduhu nastaju smeše oksida i nitrida
- jedinjenja koja grade zemnoalkalni metali su stabilna i uglavnom sa JONSKOM VEZOM: Be gradi jedinjenja sa značajnim udelom kovalentne veze, kod jedinjenja Mg udeo kovalentne veza je manji, dok su sva jedinjenja Ca, Sr i Ba jonska
- niz grupu raste reaktivnost

OKSIDI I HIDROKSIDI Ca i Mg

- **MO** su bazni oksidi, a njihova baznost raste niz grupu; karakterišu ih visoke temperature topljenja
- Dobijanje **MO**: sagorevanjem metala u kiseoniku, npr:

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2\mathbf{MgO}$$

termičkim razlaganjem soli i hidroksida, npr:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} \mathbf{CaO} + CO_2$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} \mathbf{CaO} + H_2O$$

- Rastvaranje **MO** u vodi je dobijanje **$M(OH)_2$**:

$$\mathbf{MO} + H_2O \rightarrow \mathbf{M(OH)_2}$$

- **$M(OH)_2$** su bazni hidroksidi, a njihova baznost i rastvorljivost rastu niz grupu
- **$Ca(OH)_2$** (krečno mleko) se koristi za uklanjanje CO_2:

$$\mathbf{Ca(OH)_2} + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

SOLI Ca i Mg

- Soli su bezbojne
- Rastvorne soli: hloridi, nitrati, acetati, hidrogenkarbonati
- Nerastvorne soli: fluoridi, sulfati, karbonati
- Soli zemnoalkalnih metala pri zagrevanju emituju svetlost različitih boja:

- Osnovni uzrok spiranja prirodnih naslaga krečnjaka je ujedno reakcija koja predstavlja osnovu kruženja Ca u prirodi („stvaranje i razaranje stena”) i uzrok tvrdoće vode:

$$MCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons M(HCO_3)_2(aq),\ M = Mg, Ca$$

SOLI Ca i Mg

- **Tvrdoća vode** može biti:

  prolazna ili karbonatna: Mg^{2+}, Ca^{2+}, HCO_3^-

  stalna ili nekarbonatna: K^+, Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}...

- Uklanjanje prolazne tvrdoće vode (omekšavanje vode):

1. zagrevanjem:

$$\mathbf{Ca(HCO_3)_2} \overset{t}{\rightleftharpoons} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$\mathbf{Mg(HCO_3)_2} \overset{t}{\rightleftharpoons} MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

2. „soda-kreč” postupak (u industriji):

$$\mathbf{Ca(HCO_3)_2} + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2CaCO_3(s) + 2H_2O$$
$$\mathbf{Mg(HCO_3)_2} + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons MgCO_3(s) + CaCO_3(s) + 2H_2O$$

3. „sulfatni” postupak (u industriji):

$$\mathbf{Ca(HCO_3)_2} + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2CaSO_4(s) + 2H_2O + 2CO_2$$

4. jonoizmenjivačima

SOLI Ca i Mg

- Jedinjenja Ca imaju ogromnu primenu u građevinarstvu:

  CaO - negašeni kreč

  $Ca(OH)_2$ - gašeni kreč

kratkoročno očvršćavanje **maltera**:

$$Ca(OH)_2 + 8H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \cdot 8H_2O$$

dugoročno očvršćavanje **maltera**:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ - trgovački gips

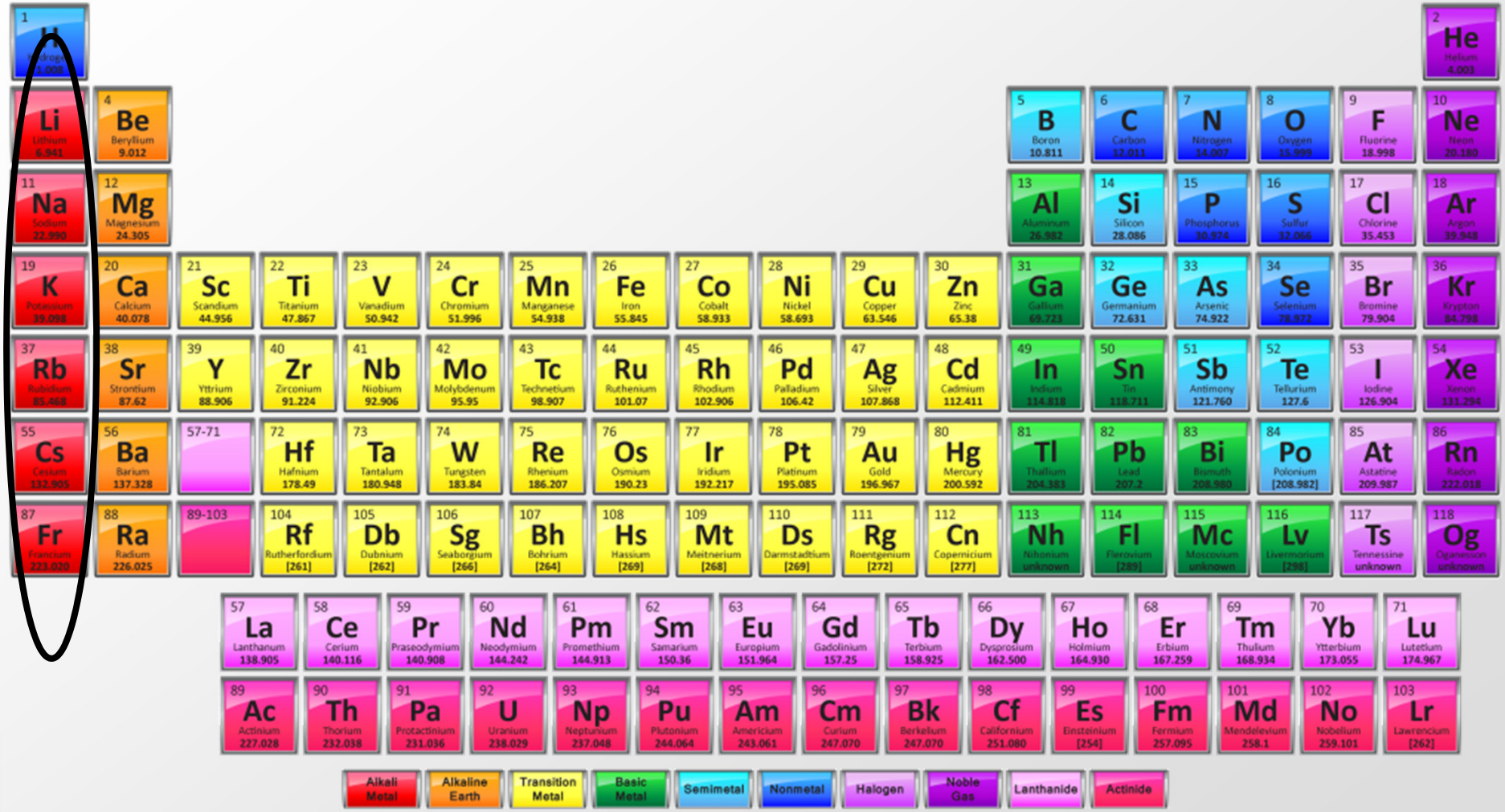
$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \underset{\text{hidratacija}}{\overset{150\ °C}{\rightleftharpoons}} CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$$

Ca_3SiO_5 - cement

„portland cement” - dobija se iz prirodnih smeša $CaCO_3$ i gline (laporci), a sadrži: Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4 i $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$

ALKALNI METALI

alkalija (arapski) - pepeo



ALKALNI METALI

Nalaženje: litijum je redak i jedini se može naći u vidu $LiAlSi_2O_6$ (spodumen); morska voda je neograničen izvor natrijuma i kalijuma, koji se još nalaze u vidu silikata i minerala: NaCl (halit, kamena so), KCl (silvin), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (karnalit); rubidijum i cezijum nemaju posebna nalazišta već se dobijaju kao sporedni proizvodi u proizvodnji Li; francijum prirodni radioaktivni izotop

Fizička svojstva: meki metali male gustine (seku se nožem)
srebrnastosive boje
niske t_t i t_k

Primena:
- za proizvodnju legura (Al sa 3% Li u avioindustriji)
- legure Na i K kao redukciona sredstva
- Na u svetiljkama
- Li u baterijama

Biološki aspekt:
- Na^+ i K^+ za održanje osmotskog pritiska kroz ćelijsku membranu te funkcionisanje srca, mozga, bubrega

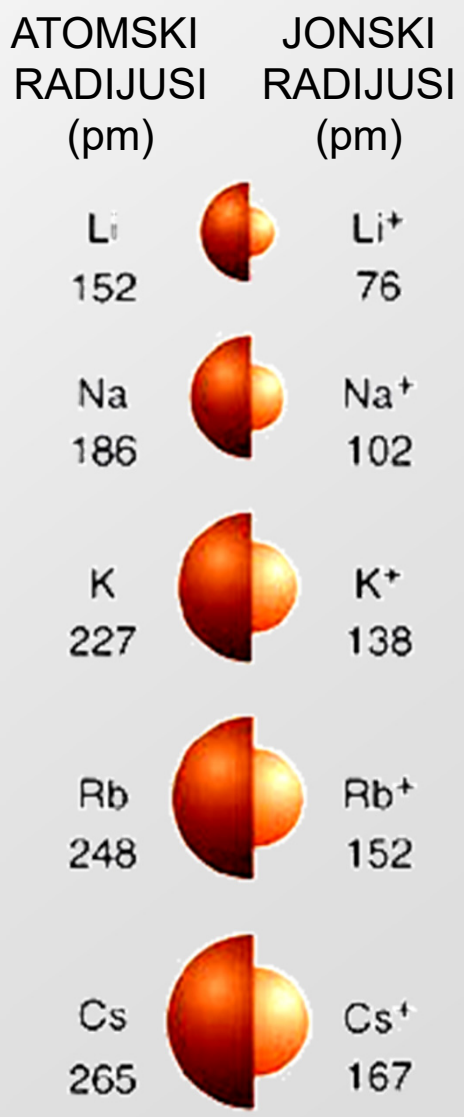
ALKALNI METALI

Pravilna promena svojstava niz grupu:

- energije jonizacije opadaju kao i elektronegativnost
- t_t i t_k opadaju
- E^e opada (sve je negativniji)

ns^1: stabilnu elektronsku konfiguraciju prethodnog plemenitog gasa postižu otpuštanjem $1e^-$; zbog jednog valentnog e^-, metalna veza je izuzetno slaba

Oksidaciono stanje: I



ALKALNI METALI

Hemijska svojstva:

- u reakciji sa vodom daju hidrokside, **MOH** (burno reaguju sa vodom, svi osim Li)
- jedinjenja su im uvek sa JONSKOM VEZOM uz prisutan M^+
- na vazduhu se prevlače slojem oksida pa se čuvaju u parafinskom ulju
- niz grupu raste reaktivnost (po velikoj reaktivnosti su slični halogenima i kiseoniku): Li – sporo reaguje sa H_2O
  Na – burno reaguje sa H_2O
  K – se pali u reakciji sa H_2O
  Rb, Cs – eksplodiraju u reakciji sa H_2O

Dobijanje:

- elektroliza rastopa soli

OKSIDI I HIDROKSIDI

- Različito reaguju sa kiseonikom:

  $4Li + O_2 \rightarrow 2\mathbf{Li_2O}$ (litijum-oksid)

  $2Na + O_2 \rightarrow \mathbf{Na_2O_2}$ (natrijum-peroksid)

  $M + O_2 \rightarrow \mathbf{MO_2}$ (superoksidi, M = K, Rb, Cs)

- Sva nastala jedinjenja u reakciji sa vodom daju hidrokside:

  $\mathbf{Li_2O} + H_2O \rightarrow 2\mathbf{LiOH}$

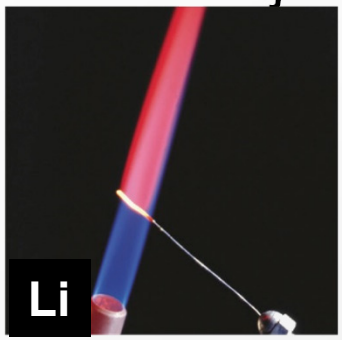
  $\mathbf{Na_2O_2} + 2H_2O \rightarrow 2\mathbf{NaOH} + H_2O_2$

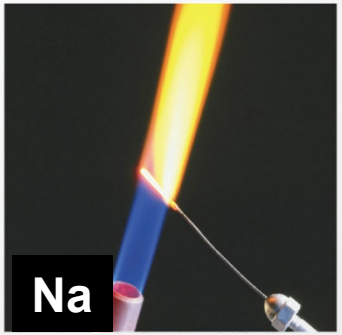
  $2\mathbf{KO_2} + 2H_2O \rightarrow 2\mathbf{KOH} + H_2O_2 + O_2$

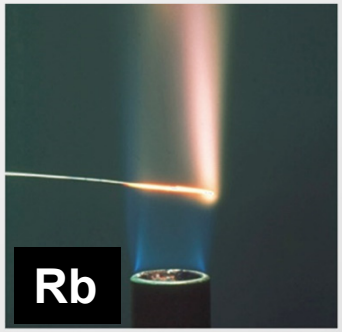
- **MOH** - hidroksidi su najjače baze
  termički stabilni
  izvanredno rastvorljivi u vodi
  lako apsorbuju vlagu i CO_2 iz vazduha

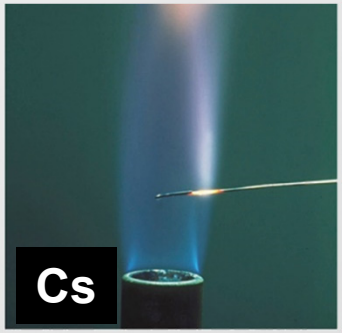
SOLI

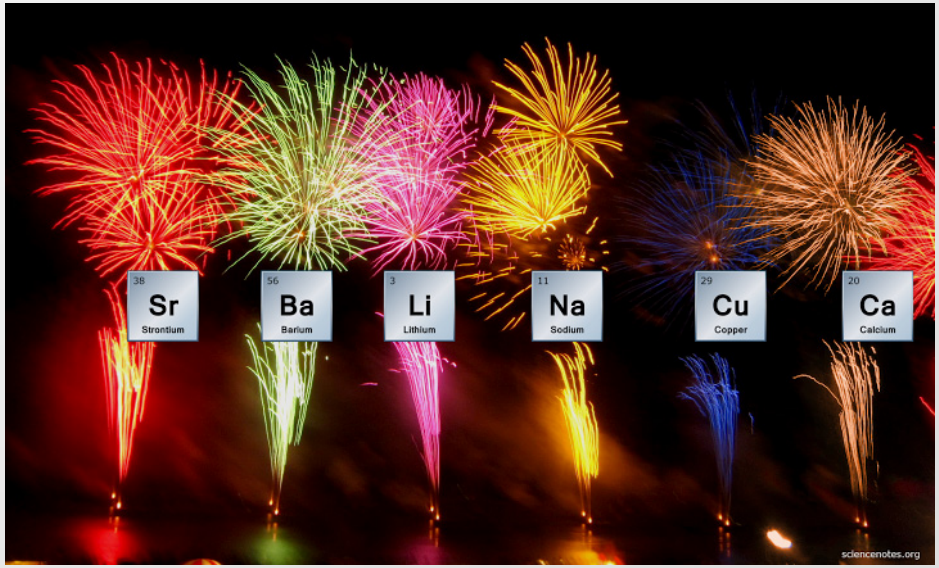
- Soli su bezbojne
- Skoro sve soli su rastvorne soli
- Soli alkalnih metala pri zagrevanju emituju svetlost različitih boja:











SOLI

- Najvažnije soli:

KCl se dobija iz prirodnih ležišta ili ekstrahuje iz slanih voda, a koristi se kao đubrivo

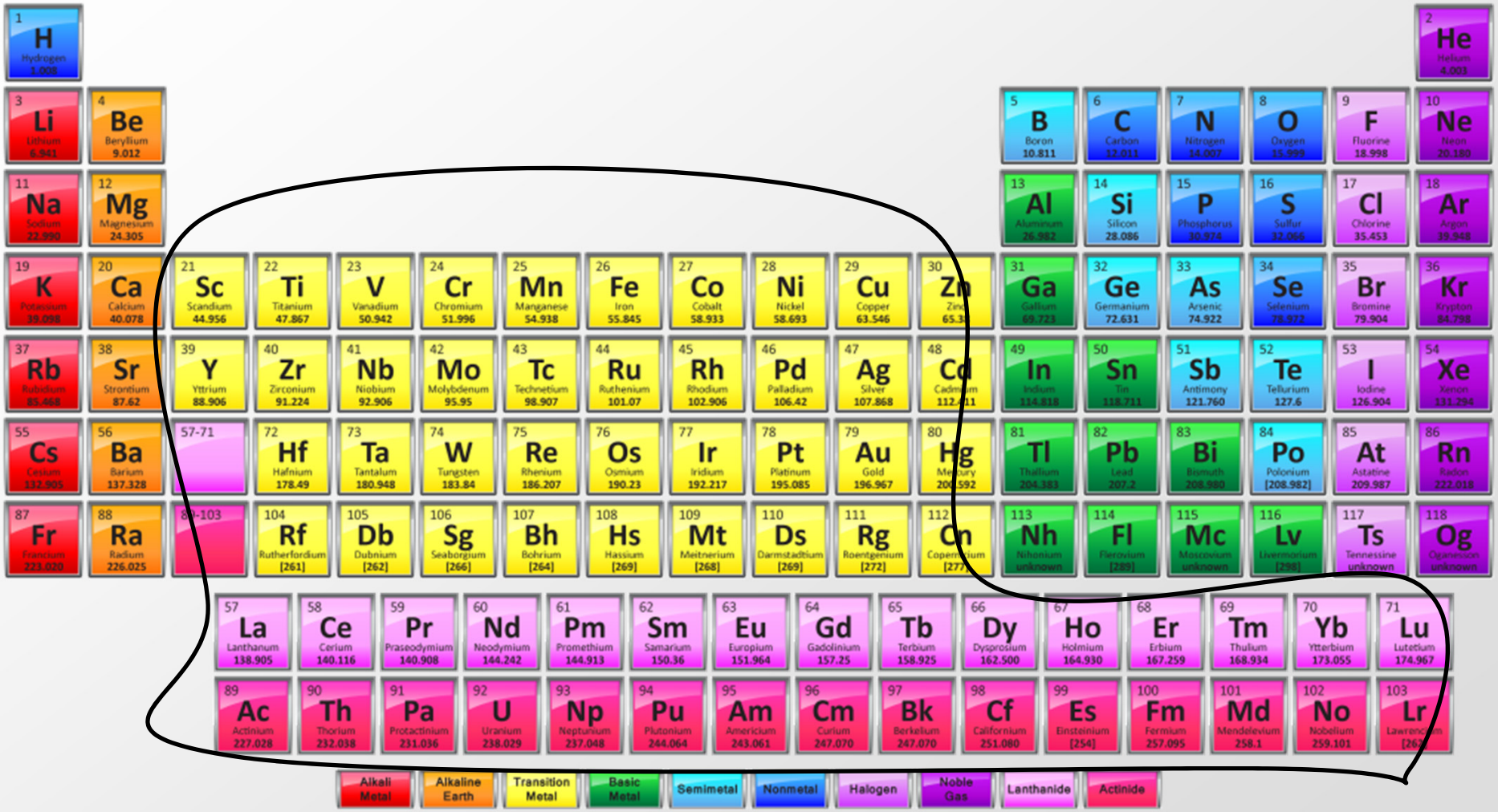
NaCl se dobija eksploatacijom nalazišta kamene soli ili uparavanjem morske vode u solanama, a predstavlja najvažniju sirovinu za hemijsku industriju

K_2CO_3 se dobija se uvođenjem CO_2 u koncentrovan rastvor KOH, a koristi se u industriji stakla, deterdženata, sapuna

Li_2CO_3 se dobija taloženjem, a koristi za dobijanje Al, u industriji stakla, emajla, keramike, u medicini

Li-stearat - mazivo
Na-stearat - sapun
K-stearat - tečni sapun

PRELAZNI ELEMENTI



PRELAZNI ELEMENTI

- U prelazne elemente spadaju elementi od 3. do 11. grupe sa delimično popunjenim d-orbitalama:

  prvi prelazni niz (elementi 4. periode)
  drugi prelazni niz (elementi 5. periode)
  treći prelazni niz (elementi 6. periode)
  četvrti prelazni niz (elementi 7. periode)

  i delimično popunjenim f-orbitalama:

  lantanoidi
  aktinoidi

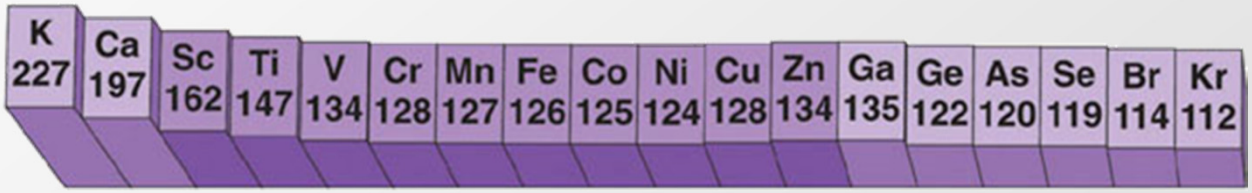
- Elementi 12. grupe (grupa cinka) imaju **potpuno** popunjene d-orbitale pa spadaju u d-elemente, ali NISU prelazni elementi iako se izučavaju zajedno sa njima

- Uslov je da su d-orbitale **delimično** popunjene, bilo u elementarnom stanju bilo u jedinjenjima

POREĐENJE OSOBINA UNUTAR 4. PERIODE

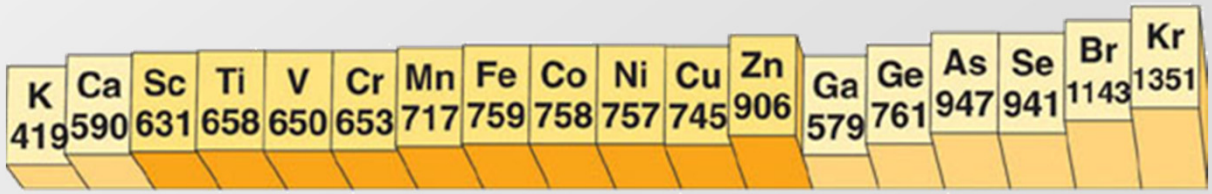
Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

ATOMSKI RADIJUS (pm)



ELEKTRONEGATIVNOST

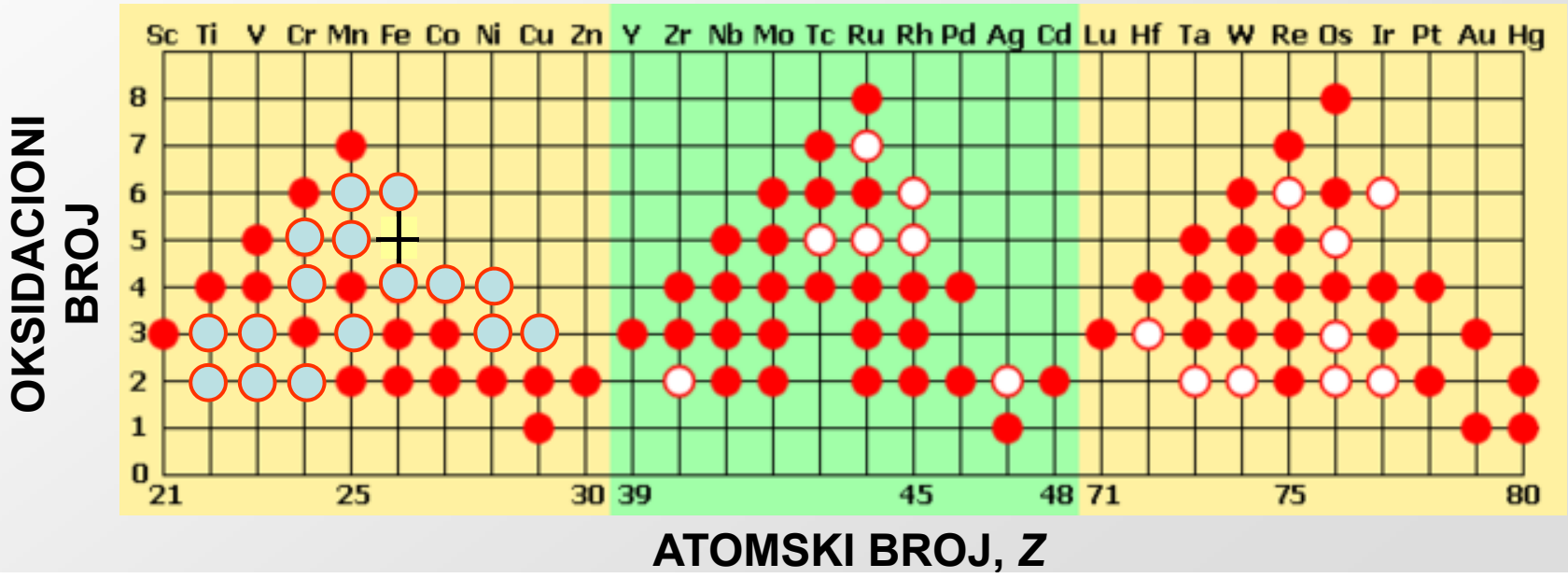
ENERGIJA PRVE JONIZACIJE (kJ mol^{-1})



- Promene su mnogo manje nego kada se porede elementi glavnih grupa, a čak postoji sličnost i po horizontali

ZAJEDNIČKA SVOJSTVA

- Svi prelazni elementi su metali pa se nazivaju i ***prelazni metali***; zbog učešća d-elektrona u metalnoj vezi imaju više t_t i t_k, tvrđi su i bolji su provodnici nego metali glavnih grupa
- Skoro svi prelazni elementi grade jedinjenja u kojima postoji jon M^{2+} jer većina u poslednjoj ljusci ima dva s-elektrona (ns^2)
- Skoro svi prelazni elementi grade više vrsta jedinjenja sa različitim oksidacionim brojevima



ZAJEDNIČKA SVOJSTVA

- Svi prelazni elementi grade kompleksna jedinjenja

- Većina jedinjenja i jona prelaznih elemenata je obojena

zbog cepanja energetskih nivoa d-orbitala pod uticajem liganada (i voda je ligand)

$Co(NO_3)_2$ $K_2Cr_2O_7$ K_2CrO_4 $NiCl_2$ $CuSO_4$ $KMnO_4$

- Neka jedinjenja prelaznih elemenata su paramagnetična

(zbog nesparenih elektrona)

ZAJEDNIČKA SVOJSTVA

- Osim plemenitih metala (platinski metali, elementi grupe bakra i živa), svi prelazni metali imaju negativne vrednosti $E^{\ominus}$ što znači da lako reaguju sa kiselinama, mada ih kiseline čiji anjoni imaju oksidaciona svojstva pasiviraju

M^{2+} (4. perioda)	$E^{\ominus}$, V
$Ti^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	-1,63
$V^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1,19
$Cr^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,91
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1,18
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0,28
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,25
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,76

- Sami prelazni metali i mnoga njihova jedinjenja imaju katalitička svojstva

6. GRUPA: Cr ($4s^1 3d^5$), Mo ($5s^1 4d^5$), W ($6s^2 4f^{14} 5d^4$)

- Imaju maksimalan broj nesparenih e^- te je metalna veza izuzetno jaka što čini ove metale veoma tvrdim sa visokim t_t i t_k
- **Primena**: hrom i hromni čelici koriste se kao konstrukcioni materijali u hemijskoj industriji i u domaćinstvu („nerđajući”)

hromiranje - prevlačenje drugih metala tankim slojem hroma

spirala u sijalici od W

alatke za obradu čelika su na bazi WC

šine su od Mo čelika

HROM

Nalaženje: jedini izvor je hromit, $FeO \cdot Cr_2O_3$

Oksidaciona stanja: II, **III**, **VI**

HROM, Cr(III)

- Najstabilnije oksidaciono stanje hroma je III, a predstavnici su **$Cr_2O_3(s)$**, oksid zelene boje koji je nerastvorljiv u vodi, kiselinama i bazama, **$Cr(OH)_3(s)$**, plavozeleni, nerastvorni i amfoterni hidroksid, kao i jon **$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$** zbog koga su soli Cr(III) najčešće zelene boje

- Dobijanje **Cr_2O_3**: termičko razlaganje $(NH_4)_2Cr_2O_7$:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow \mathbf{Cr_2O_3} + N_2 + 4H_2O$$

zagrevanje $Cr(OH)_3$:

$$2Cr(OH)_3 \rightarrow \mathbf{Cr_2O_3} + 3H_2O$$

- Reakcije **Cr_2O_3**:

kiselo topljenje: $\mathbf{Cr_2O_3} + 3K_2S_2O_7 \xrightarrow{t} Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$

alkalno topljenje: $\mathbf{Cr_2O_3} + 2NaOH \xrightarrow{t} 2NaCrO_2 + H_2O$

oksidaciono alkalno topljenje:

$$\mathbf{Cr_2O_3} + 3KNO_3 + 4NaOH \xrightarrow{t} 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

HROM, Cr(III)

- Osobine **$Cr(OH)_3$**:

slabo rastvorljiv: **$Cr(OH)_3$**(s) $\rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$ $K_s \sim 10^{-31}$

amfoteran: **$Cr(OH)_3$**(s) + $3H^+ \rightarrow$ **Cr^{3+}** + $3H_2O$

plavoljubičast ka zelenoj

$Cr(OH)_3$(s) + $OH^- \rightarrow$ **$[Cr(OH)_4]^-$**

zelen

- Osobine **$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$**:

hidrolizuje KISELO:

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ + $H_2O \rightleftharpoons [CrOH(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$ $K_h \sim 10^{-3}$

gradi stipse, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – hromna stipsa

gradi komplekse (KB = 6)

3 nesparena elektrona → paramagnetični

HROM, Cr(VI)

- Predstavnici hroma(VI) su crveni **CrO_3(s)**, žuti **CrO_4^{2-}** i narandžasti **$Cr_2O_7^{2-}$**
- Dobijanje **CrO_3** iz koncentrovanih rastvora dihromata:

$$K_2Cr_2O_7(konc) + H_2SO_4(konc) \rightarrow 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

- Osobine **CrO_3**: dobro se rastvara u vodi (anhidrid hromne i dihromne kiseline): $3CrO_3 + 2H_2O \rightarrow H_2CrO_4 + H_2Cr_2O_7$

H_2CrO_4
hromna kiselina
$K_{a,1} = 1,8$
$K_{a,2} = 1,3 \cdot 10^{-6}$

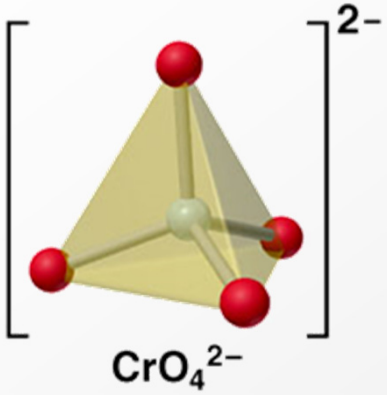
CrO_4^{2-}
HROMATI

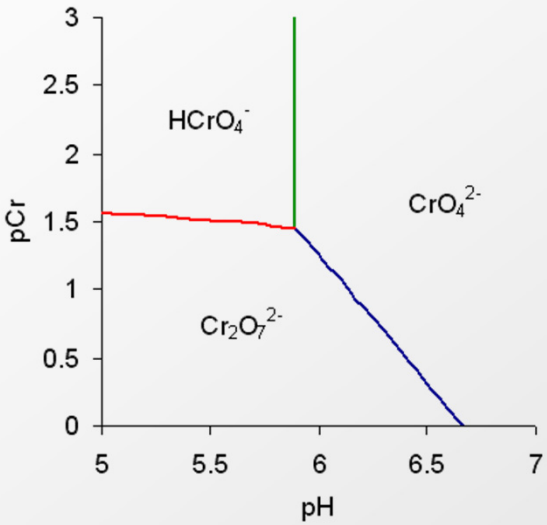
$H_2Cr_2O_7$
dihromna kiselina
$K_{a,1} > 10$
$K_{a,2} = 2,3 \cdot 10^{-2}$

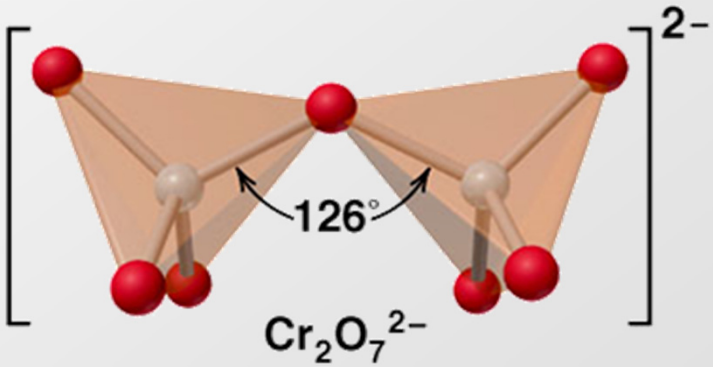
$Cr_2O_7^{2-}$
DIHROMATI

HROM, Cr(VI)

- Uticaj pH: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$







- Rastvorljivost: K_s(**hromati**) << K_s(**dihromati**), tako da pri dodatku Ag^+, Pb^{2+} ili Ba^{2+} u rastvore **dihromata** dolazi do taloženja **hromata**, tj. nastaju Ag_2CrO_4, $PbCrO_4$ ili $BaCrO_4$
- Oksidaciona svojstva: $Cr_2O_7^{2-}$ vrlo jako O.S. u kiseloj sredini:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\ominus = 1{,}38\ V$$

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons [Cr(OH)_4]^- + 4OH^- \qquad E^\ominus = -0{,}13\ V$$

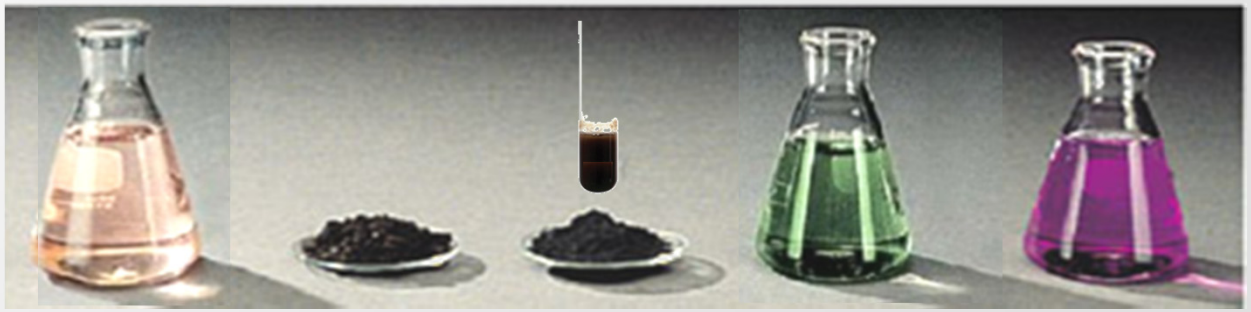
MANGAN (7. grupa), Mn ($4s^2 3d^5$)

Nalaženje: piroluzit, MnO_2, hausmanit, Mn_3O_4, braunit, Mn_2O_3, rodohrozit, $MnCO_3$

Primena: više od 90 % Mn se koristi za legiranje čelika najpoznatija legura: *feromangan* (80 % Mn i Fe_2O_3)

Oksidaciona stanja: **II**, III, **IV**, VI, **VII**

Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Mn(VI)	Mn(VII)
d^5	d^4	d^3	d^1	d^0



Mn^{2+}	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_4^{2-}	MnO_4^-

BAZNOST → **KISELOST**

OKSIDACIONA SVOJSTVA →

MANGAN, Mn(II)

Najstabilnije oksidaciono stanje u kiseloj sredini je II, a predstavnici su bledoružičast $Mn^{2+}(aq)$ i beli $Mn(OH)_2(s)$

Osobine Mn^{2+}:

- reaguje sa OH^--jonima:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2(s)$$

- može da se oksiduje do viših oksidacionih stanja samo sa veoma jakim oks. sredstvima:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

- gradi komplekse (KB = 6); d^5 konfiguracija
- vrlo slaba kiselina → ne hidrolizuje

Osobine $Mn(OH)_2$:

- NEMA amfoterna svojstva
- spontano se oksidiše sa O_2 iz vazduha

$$Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow MnO_2 \cdot xH_2O$$

MANGAN, Mn(IV)

Jedinjenja mangana(IV) su stabilna u neutralnoj i slabo baznoj sredini, a glavni predstavnik je **MnO_2(s)** koji je crn u dehidratisanom obliku, a mrk kada je dobijen iz vodenih rastvora

Dobijanje **MnO_2**:
- oksidacija Mn(II)-jedinjenja u baznoj sredini

$$Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O + 2e^-$$

- sinproporcionisanje Mn(VII)- i Mn(II)-jedinjenja

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s) + 4H^+$$

Osobine **MnO_2**:
- vrlo jako oksidaciono sredstvo u kiseloj sredini

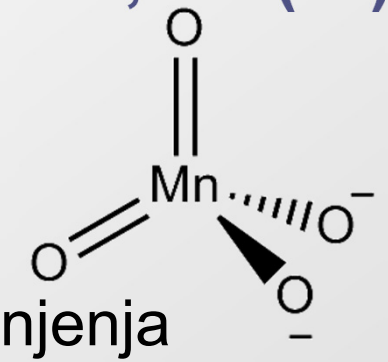
$$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E^\theta = 1{,}23\ V$$

- sa konc. kiselinama NE daje Mn(IV)-soli:

sa HCl: $MnO_2(s) + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$

sa H_2SO_4: $2MnO_2(s) + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + O_2(g) + 2H_2O$

MANGAN, Mn(VI)



Jedinjenja mangana(VI) su stabilna u veoma baznoj sredini; malog su značaja, a glavni predstavnik su zeleni **manganati**: **MnO_4^{2-}(aq)**

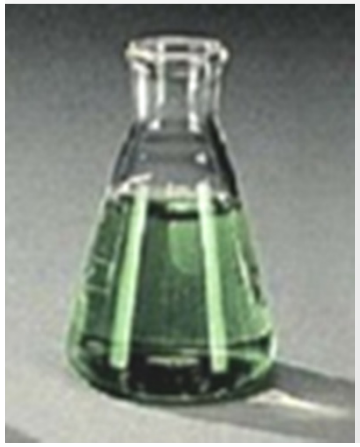
Dobijanje **manganata**: ▸ alkalno topljenje Mn(II)-jedinjenja ili MnO_2 u prisustvu jakog oks. sredstva ($KClO_3$, KClO, KNO_3):

$$3\mathbf{MnO_2} + KClO_3 + 6KOH \xrightarrow{t} 3\mathbf{K_2MnO_4} + KCl + 3H_2O$$

Osobine **manganata**: ▸ vrlo jaka oksidaciona sredstva

$$\mathbf{MnO_4^{2-}} + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons \mathbf{Mn^{2+}} + 4H_2O \qquad E^\theta = 2{,}09\ V$$

$$\mathbf{MnO_4^{2-}} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons \mathbf{MnO_2} + 4OH^- \qquad E^\theta = 0{,}60\ V$$



▸ MnO_4^{2-} se oksiduje do MnO_4^- samo sa jakim O.S:

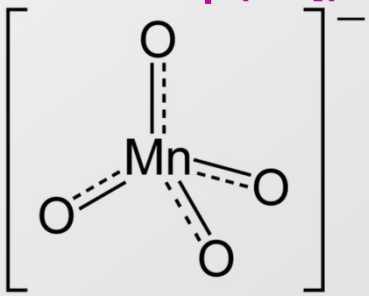
$$2\mathbf{MnO_4^{2-}} + Cl_2 \rightarrow 2\mathbf{MnO_4^-} + 2Cl^-$$

▸ dodatak kiseline dovodi do disproporcionisanja:

$$3\mathbf{MnO_4^{2-}} + 4H^+ \rightarrow 2\mathbf{MnO_4^-} + \mathbf{MnO_2} + 2H_2O$$

MANGAN, Mn(VII)

Predstavnik mangana(VII) su ljubičasti **permanganati**: **MnO_4^-(aq)**



Dobijanje **permanganata**: ▸ oksidacija Mn-jedinjenja sa nižim oksidacionim brojevima u kiseloj sredini pomoću jakih oks. sredstava (PbO_2, $S_2O_8^{2-}$, ...)

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

Osobine **permanganata**: ▸ čuvaju se u tamnim bocama i rastvori treba da budu neutralni ili blago alkalni, jer se sporo razlažu u kiseloj sredini, a svetlost katališe reakciju:

$$4MnO_4^- + 4H^+ \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

▸ vrlo jaka oksidaciona sredstva:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\ominus = 1{,}51\ V$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^- \qquad E^\ominus = 1{,}23\ V$$

$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-} \qquad E^\ominus = 0{,}56\ V$$

TRIJADA GVOŽĐA: Fe($4s^2 3d^6$), Co($4s^2 3d^7$), Ni($4s^2 3d^8$)

Nalaženje: gvožđe je po svojoj zastupljenosti 4. element u prirodi: hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), getit ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$), siderit ($FeCO_3$) i pirit (FeS_2), dok su kobalt i nikal mnogo ređi

Primena: **Fe:** sirovo gvožđe i čelici (gvozdeno doba)

Co: superlegure za turbine, supermagneti sa Sm, $LiCoO_2$ za Li-jonske baterije, katalizatori, pigmenti ($CoAl_2O_4$ je kobaltno plavo), radioizotop Co-60

Ni: legure Ni (feronikal i dr.), niklovanje, za izradu elektroda (akumulatori, elektroliza)

Oksidaciona stanja: **II** (Fe, Co, Ni) i **III** (Fe, Co)

Fizička svojstva:

- sjajni, srebrnaste boje
- feromagnetna svojstva su karakteristična za ove elemente, a opadaju u nizu: Fe>Co>Ni

TRIJADA GVOŽĐA: Fe($4s^2 3d^6$), Co($4s^2 3d^7$), Ni($4s^2 3d^8$)

Hemijska svojstva:

- jedino Fe intenzivno korodira na vazduhu
- sva tri metala lako reaguju sa kiselinama:

$$M^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons M(s) \qquad E^\theta < 0\ V$$

- u nizu Fe-Co-Ni opada stabilnost M(III), a raste stabilnost M(II)-jedinjenja:

$$M^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons M^{2+}(aq)$$

$$E^\theta(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\ V$$

$$E^\theta\ (Co^{3+}/Co^{2+}) = 1{,}92\ V$$

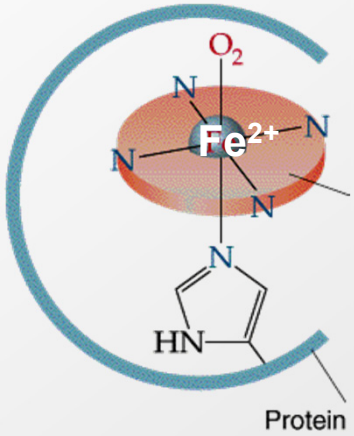
- sa porastom oksidacionog broja raste kovalentni karakter veza
- $[M(H_2O)_6]^{2+}$ su slabe katjonske kiseline i slabo hidrolizuju dok $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ jako hidrolizuje
- grade ogroman broj kompleksa

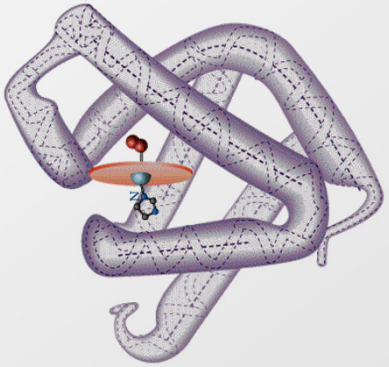
GVOŽĐE

Industrijsko dobijanje **Fe** redukcijom ruda pomoću koksa u visokim pećima: $2Fe_2O_3(s) + 3C(s) \xrightarrow{t} 4\mathbf{Fe}(l) + 3CO_2(g)$

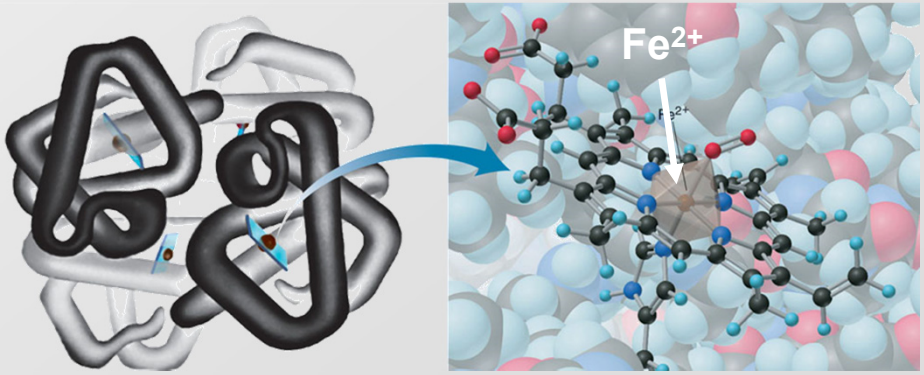
Biološki aspekt **Fe**: kompleksi gvožđa imaju veoma značajnu ulogu u metabolizmu: hemoglobin (transportuje O_2 od pluća do ćelije) i mioglobin (transportuje O_2 kroz ćeliju)

MIOGLOBIN





HEMOGLOBIN



GVOŽĐE

- **Fe** sa kiselinama čiji anjon nema oksidaciona svojstva se oksiduje do Fe^{2+}:

$$Fe(s) + 2H^+ \text{ (iz HCl, razbl.)} \rightarrow Fe^{2+} + H_2(g)$$

$$Fe(s) + 2H^+ \text{ (iz HCl, konc.)} \rightarrow Fe^{2+} + H_2(g)$$

$$Fe(s) + 2H^+ \text{ (iz } H_2SO_4\text{, razbl.)} \rightarrow Fe^{2+} + H_2(g)$$

- **Fe** sa kiselinama čiji anjon ima oksidaciona svojstva se oksiduje do Fe^{3+}:

$$2Fe(s) + 3SO_4^{2-} + 12H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3SO_2(g) + 6H_2O$$
(iz H_2SO_4, konc.)

$$Fe(s) + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO(g) + 2H_2O$$
(iz HNO_3, razbl.)

$$Fe(s) + 3NO_3^- + 6H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3NO_2(g) + 3H_2O$$
(iz HNO_3, konc.)

GVOŽĐE, Fe(II)

Fe_xO - crni gvožđe(II)-oksid je nestehiometrijsko jedinjenje ($0,84<x<0,95$) jer uvek ima prisutnog Fe(III); $Fe_3O_4 \equiv FeO \cdot Fe_2O_3$

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$:
- bledozelene boje pa su i Fe(II)-soli bledozelene (najpoznatija so: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, zelena galica)
- slaba katjonska kiselina ($Ka = 3,1 \cdot 10^{-10}$)
- gradi najčešće oktaedarske komplekse (sistem d^6), ali postoje kompleksi sa KB = 5, kao i mali broj tetraedarskih kompleksa

$Fe(OH)_2$:
- nastaje taloženjem: $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow$ **$Fe(OH)_2$**(s)
- beli hidroksid koji lako pozeleni u prisustvu O_2
- na vazduhu se spontano oksiduje:

$$4\mathbf{Fe(OH)_2} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\mathbf{Fe(OH)_3}$$

- rastvara se u vrlo baznim rastvorima (pH > 12), nastaje $[Fe(OH)_3]^-$

GVOŽĐE, Fe(III)

Fe_2O_3 - gvožđe(III)-oksid je tamnocrvene boje

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$:
- bezbojan je na pH ≈ 0, ali zbog hidrolize (pri povećanju pH) boja može biti od žute do mrke
- jaka katjonska kiselina ($K_{a,1}$ = 2,5·10^{-3}) pa intenzivno hidrolizuje
- oksidaciona sredstva:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \quad E^\theta = 0{,}77\ V$$

- gradi najčešće oktaedarske komplekse:

$$Fe^{3+} + 6SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

crvena boja dokaz za Fe^{3+}-jone

$Fe(OH)_3$:
- nastaje taloženjem: $Fe^{3+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_3(s)$
- mrke boje
- delimično se rastvara u vrlo baznim rastvorima (pH > 12) kada nastaje $[Fe(OH)_4]^-$

KOBALT, Co(II)

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$:
- ružičasti jon koji se uglavnom nalazi u prostim solima: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$
- gradi oktaedarske i tetraedarske komplekse:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

CoO i **$Co(OH)_2$**:
- imaju slabo izražena amfoterna svojstva
- delimično se rastvaraju u vrlo baznim rastvorima (pH > 13) kada nastaje $[Co(OH)_3]^-$
- na vazduhu se hidroksid spontano oksiduje:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3$$

KOBALT, Co(III)

$[Co(H_2O)_6]^{3+}$:

- žuti jon koji se gotovo isključivo nalazi u kompleksima, a od prostih soli u $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ i nekim stipsama
- lako se redukuje:

$$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) \quad E^\theta = 1{,}92\ V$$

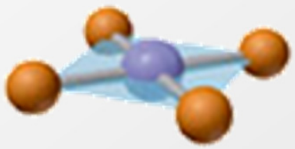
- gradi veliki broj oktaedarskih kompleksa zbog česte oksidacije kompleksa Co(II):

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+} \quad E^\theta = 0{,}10\ V$$

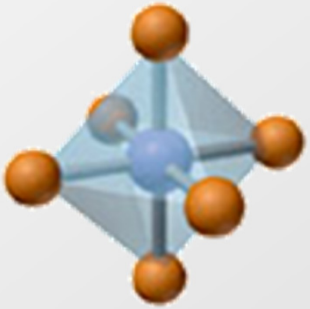
NIKAL, Ni(II)

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$:
- zeleni jon se nalazi i u najvažnijoj soli, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$
- gradi različito obojene dijamagnetične kvadratne (sa CN^-), paramagnetične oktaedarske i također paramagnetične tetraedarske (sa X-) kompleksi

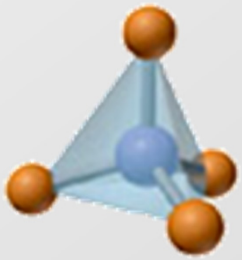
d^8 sistem: Ni: $[Ar]4s^2 3d^8$ **Ni^{2+}: $[Ar]3d^8$**



dsp^2



sp^3d^2



sp^3

NiO i **$Ni(OH)_2$**:
- imaju slabo izražena amfoterna svojstva
- delimično se rastvaraju u vrlo baznim rastvorima (pH > 12) kada nastaje $[Ni(OH)_3]^-$

PLATINSKI METALI (Pd, Pt)

Nalaženje: izuzetno retki metali (10^{-6} mas.%)

Primena:
- elementi i neka jedinjenja koriste se kao katalizatori
- termoparovi
- Pt i legure Pt (laboratorijski pribor, električni grejači, električni kontakti, inertne elektrode, nakit)

Konfiguracija: Pd: $5s^0 4d^{10}$ Pt: $6s^1 4f^{14} 5d^9$

Oksidaciona stanja: **II** i **IV**

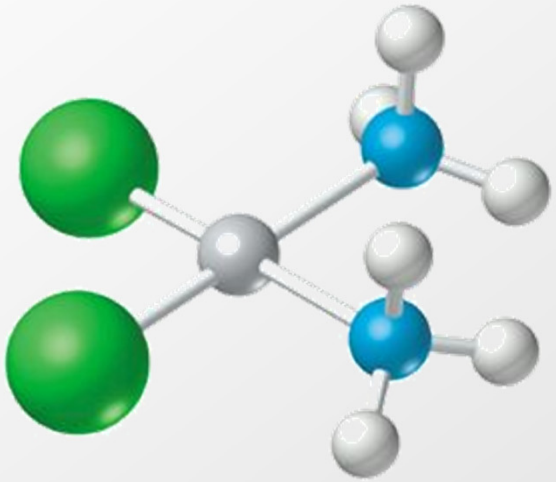
Fizička svojstva:
- sjajni, sivobele boje

Hemijska svojstva: $M^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons M(s)$ $E^{\ominus} >> 0$ V zbog čega su:
- hemijski su vrlo inertni
- na vazduhu potpuno stabilni
- Pd se rastvara u HNO_3, a u carskoj vodi se rastvaraju i Pd i Pt

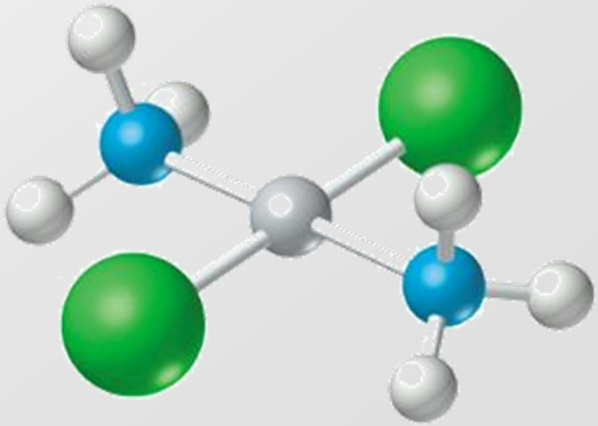
PLATINSKI METALI (Pd, Pt)

Jedinjenja:

- d^8 kompleksi: $[MX_4]^{2-}$
- mešoviti kompleksi: $[PtCl_2(NH_3)_2]$, ima dva oblika: *cis*- i *trans*-izomer, od kojih *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ ima antikancerogenu aktivnost (citostatik) i koristi se u hemoterapiji malignih bolesti



***cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$**



***trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$**

ELEMENTI GRUPE BAKRA (Cu, Ag, Au)

Nalaženje: u prirodi se nalaze u elementarnom stanju; najvažniji mineral bakra je halkopirit ($CuFeS_2$), srebra argentit (Ag_2S), a zlato se može naći u obliku telurida

Primena: Cu: u proizvodnji provodnika, grejača, u legurama poput mesinga (Cu i Zn), bronze (Cu i Sn), monela (Cu i Ni)

Ag: izrada ogledala, posrebrivanje, amalgam (Ag, Sn, Hg), elektronika, juvelirstvo

Au: elektronika, juvelirstvo (za izradu nakita legure sa Zn, Ni, Cu, Ag, Pd); karat - mera za čistoću zlata

Konfiguracija: $(n-1)d^{10}ns^{1}$

Oksidaciona stanja: **I**(Ag), **II**(Cu) i **III**(Au)

Fizička svojstva:

- relativno meki, kovni i rastegljivi
- dobri provodnici toplote i elektriciteta
- legiraju se međusobno i legiraju se sa drugim elementima

ELEMENTI GRUPE BAKRA (Cu, Ag, Au)

Hemijska svojstva:

- plemenitost raste u nizu: Cu < Ag < Au:

$Cu^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$ $E^{\ominus} = 0{,}52$ V

$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$ $E^{\ominus} = 0{,}34$ V

$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s)$ $E^{\ominus} = 0{,}80$ V

$Au^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Au(s)$ $E^{\ominus} = 1{,}83$ V

$Au^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightleftharpoons Au(s)$ $E^{\ominus} = 1{,}52$ V

što znači da je lakše oksidovati Cu do Cu^{2+} ili Au do Au^{3+}, nego do M^{+}-jona

- Cu i Ag reaguju sa kiselinama čiji anjon ima oksidaciona svojstva, tj. sa H_2SO_4(konc.) na povišenoj t, HNO_3(razbl.) i HNO_3(konc.), a ne reaguju sa H_2SO_4(razbl.) i HCl

- Au ne reaguju ni sa HNO_3, ni sa H_2SO_4, ni sa HCl, već samo sa carskom vodom (smeša koncentrovane HCl i HNO_3 u zapremiskom odnosu 3:1)

BAKAR, Cu(I)

- Bezbojna jedinjenja
- Manje su stabilna od jedinjenja Cu(II)
- Lako se disproporcionišu:

$$2Cu^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad K_c = 1{,}3 \cdot 10^6$$

- Najpoznatije soli su CuCl, CuI, CuCN i sve su nerastvorjive u vodi dok su najpoznatiji kompleksi $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[CuCl_2]^-$, $[Cu(CN)_2]^-$
- Svi kompleksi su dijamagnetični (d^{10}), a mogu biti tetraedarske (KB = 4), trougaone (KB = 3) ili linearne (KB = 2) građe

BAKAR, Cu(II)

$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$: ▸ plavi jon se nalazi i u najvažnijoj soli, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, plavom kamenu, koji je otrovan i deluje kao fungicid i baktericid te ima primenu u poljoprivredi (za prskanje vinove loze)

- hidrolizuje kiselo
- najčešće gradi deformisano oktaedarske (KB = 6) komplekse, ali su poznati i kvadratno-piramidalni (KB = 5), kvadratni i tetraedarski (KB = 4); svi su paramagnetični sa jednim nesparenim e^-
- dokazna reakcija: $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

CuO i $Cu(OH)_2$: ▸ imaju amfoterna svojstva

- rastvaraju se pri pH > 12 kada nastaje

$[Cu(OH)_4]^{2-}$: $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$

$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$

SREBRO, Ag(I)

- Sve Ag(I)-soli su teško rastvorljive u vodi, osim $AgNO_3$, $AgClO_3$, $AgClO_4$ i AgF, a najvažnija je $AgNO_3$
- Rastvorljivost halogenida srebra (AgX) opada u nizu AgCl > AgBr > AgI, a raste kovalentni karakter veza

Pod uticajem svetlosti halogenidi se raspadaju na elemente:

$$AgX \xrightarrow{h\nu} Ag + X$$

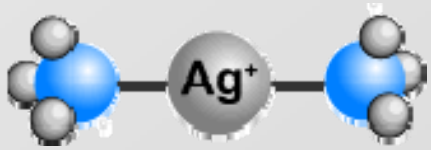
Svi se rastvaraju u tiosulfatima:

„fiksir"

$$AgX(s) + 2Na_2S_2O \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaX$$

Samo se AgCl rastvara u amonijaku:

$$AgCl(s) + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$



- Gradi komplekse najčešće sa KB=2, a ređe i KB=4
- Sa OH^--jonima ne gradi hidroksid već oksid mrke boje:

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow \mathbf{Ag_2O}(s) + H_2O$$

- Ag+ ima baktericidno dejstvo pa se koristi kao dezinfekciono sredstvo dok koloidni Ag ima primenu u medicini

ZLATO

- Au se jedino rastvara u „carskoj vodi”:

$$Au(s) + 4H^+ + NO_3^- + 4Cl^- \rightarrow [AuCl_4]^- + NO(g) + 2H_2O$$

- Au(I)-jedinjenja su manje stabilna od Au(III)-jedinjenja pa se lako disproporcionišu:

$$3Au^+(aq) \rightarrow Au^{3+}(aq) + 2Au(s)$$

- Najpoznatija jedinjenja **Au(I)**: AuCl(s), AuBr(s), $[Au(CN)_2]^-(aq)$
- Najpoznatija jedinjenja **Au(III)**: $AuCl_3(s)$, $[AuCl_4]^-(aq)$ i amfoterni $Au(OH)_3(s)$ i $Au_2O_3(s)$

ELEMENTI 12. GRUPE (Zn, Cd, Hg)

Nalaženje: najvažniji minerali cinka su sfalerit (ZnS) i smitsonit ($ZnCO_3$) koje kadmijum uglavnom prati; jedini važan mineral žive je cinabarit (HgS)

Primena: Zn: za zaštitu od korozije (zato što se na vazduhu oksidiše i prevlači smešom teško rastvorljivih oksida i karbonata), u legurama (mesing), u baterijama

Cd: za zaštitu od korozije, u legurama, u Ni-Cd akumulatorima (povlači se iz upotrebe zbog otrovnosti)

Hg: u manometrima, barometrima, termometrima, u legurama (amalgami), u kvarcnim lampama i drugim izvorima svetlosti (zbog zagađenja životne sredine uglavnom se napušta)

Konfiguracija: $(n-1)d^{10}ns^2$

Oksidaciona stanja: I(Hg), **II**(Zn, Cd, Hg)

Fizička svojstva: srebrnastosivi metali (Hg je tečna)

ELEMENTI 12. GRUPE (Zn, Cd, Hg)

Hemijska svojstva:

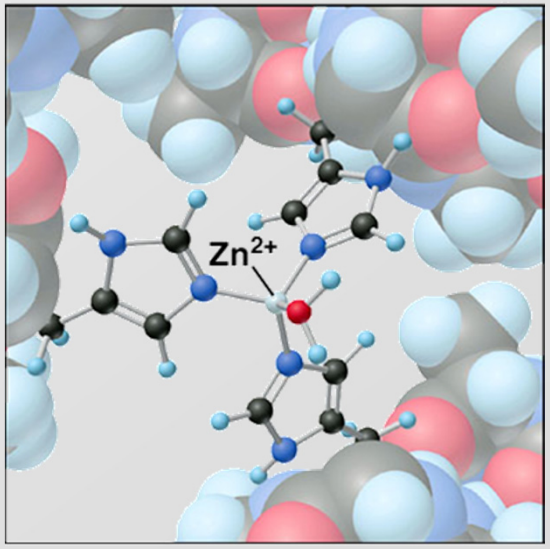
- Hg je jedini plemenit metal u grupi:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^\ominus = -0{,}79\ V$$
$$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^\ominus = -0{,}40\ V$$
$$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(s) \qquad E^\ominus = 0{,}85\ V$$

- Zn i Cd reaguju sa kiselinama koje nemaju oksidaciona svojstva uz izdvajanje H_2
- Zn jedini reaguje sa bazama uz izdvajanje H_2
- Svi reaguju sa kiselinama koje imaju oksidaciona svojstva
- Grade veliki broj kompleksa

CINK, Zn(II)

$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$:
- bezbojan jon se nalazi i u najvažnijim solima: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$
- hidrolizuje kiselo
- u kompleksima ima različite koordinacije: u vodenim rastvorima ima KB = 6, a sa anjonskim ligandima najčešće gradi tetraedarske komplekse (KB = 4)
- Zn kao mikroelement ima vrlo važnu ulogu u metabolizmu, jer ulazi u sastav enzima, od kojih je insulin najvažniji:



ZnO i **$Zn(OH)_2$**:
- imaju amfoterna svojstva
- oba su bela
- rastvaraju se na pH>12,5 i nastaje $[Zn(OH)_4]^{2-}$