

SADRŽAJ PREDMETA

PREDAVANJA

~ PRINCIPI HEMIJSKE RAVNOTEŽE

~ KISELINE, BAZE I SOLI

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA

~ RAVNOTEŽA U HETEROGENIM SISTEMIMA

SLABO RASTVORLJIVA JEDINJENJA – PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI

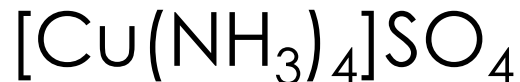
~ KOORDINACIONA JEDINJENJA

~ REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE

~ HEMIJA ELEMENATA

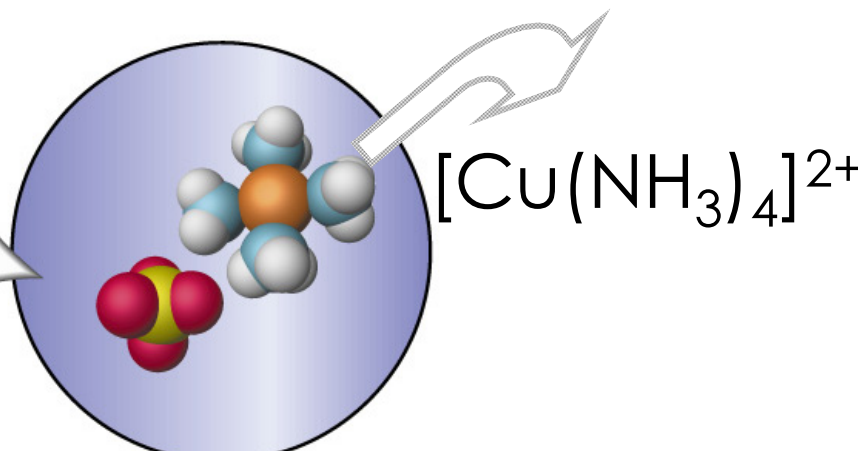
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Različite soli koje može da gradi Cu^{2+} -jon:



Koordinaciono jedinjenje (kompleks)

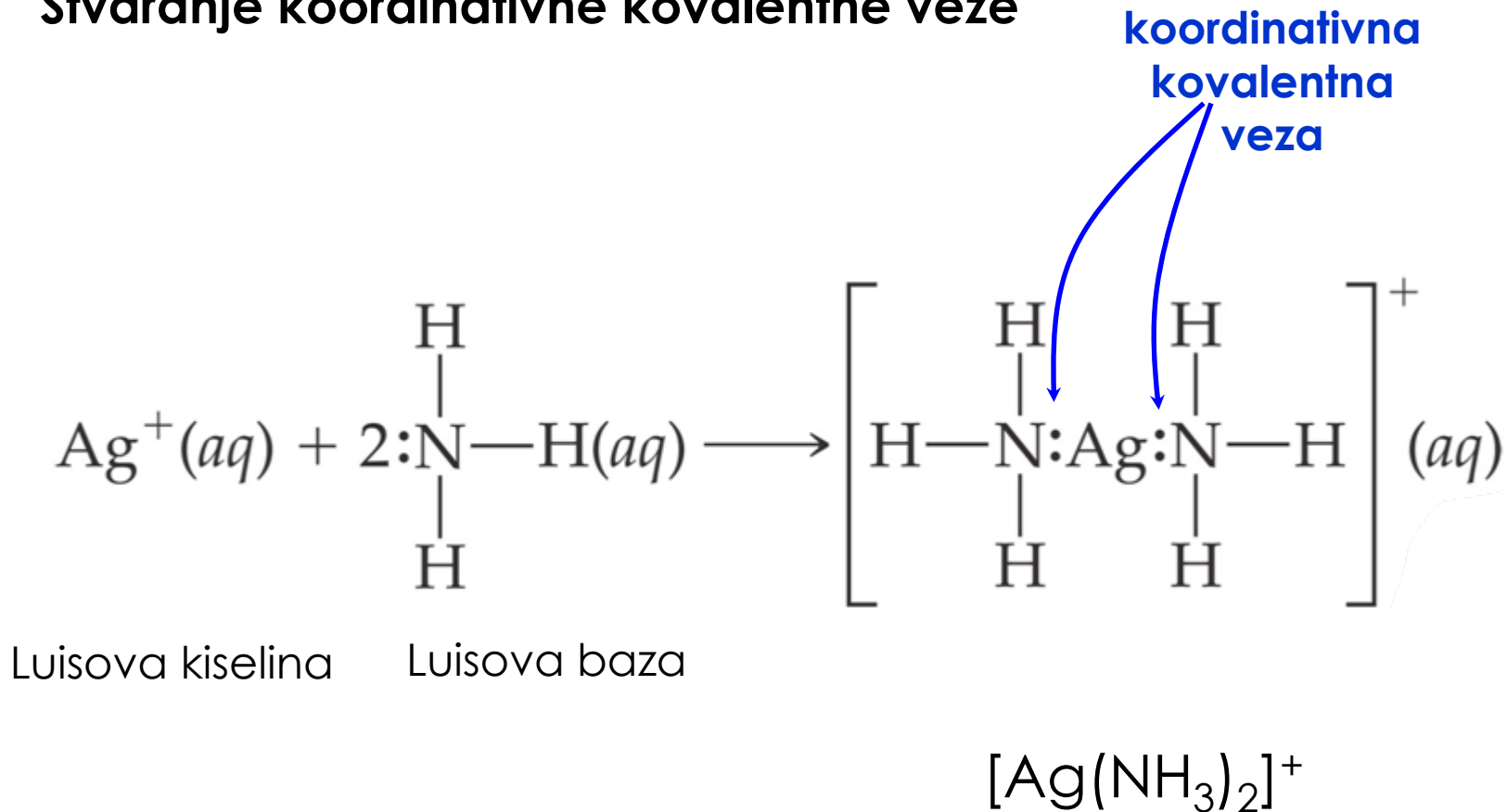
Sadrži kompleksni jon



Većina prelaznih metala se ponaša kao Luisova kiselina – može da bude akceptor elektronskog para (sadrži prazne d-orbitale) nekog molekula ili jona i da nagradi kompleks

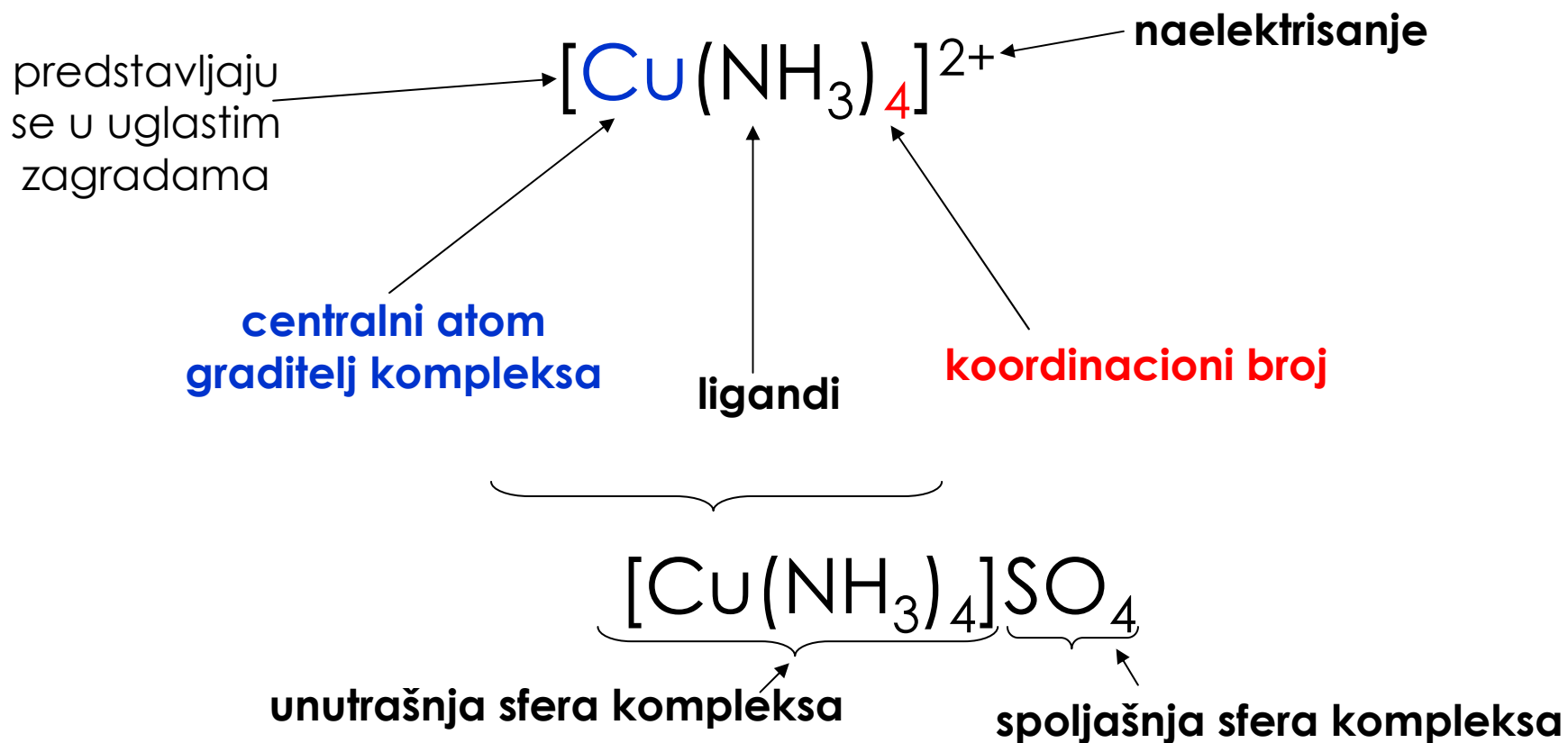
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Stvaranje koordinativne kovalentne veze



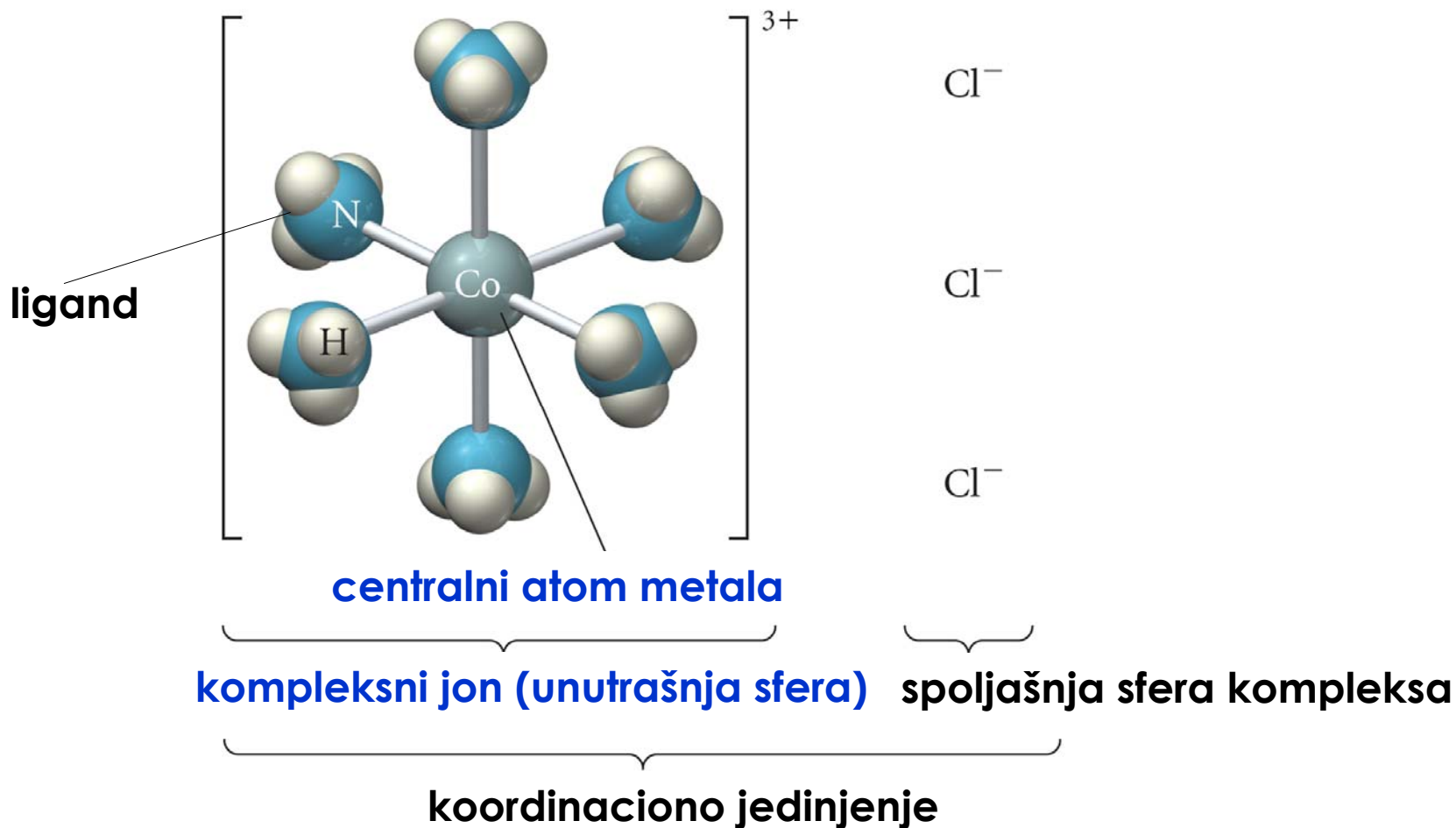
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Sastav (struktura) koordinacionog jedinjenja



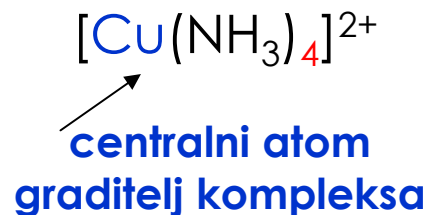
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Sastav (struktura) koordinacionog jedinjenja



KOORDINACIONA JEDINJENJA

Graditelj kompleksa



Graditelj kompleksa je najčešće **jon prelaznog metala**

Redi primeri graditelja kompleksa su joni metala glavnih grupa (npr. Al^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+})

Centralni atom je kiselina Luisovog tipa (prazne d-orbitale)

Može imati različita oksidaciona stanja

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Ligandi

Ligandi poseduju slobodne elektronske parove za vezivanje za centralni atom - Luisove baze



ligandi

Tipični jednostavni ligandi (monodentatni)

Molekul	Ime	Ime kao ligand
H_2O	voda	akva
NH_3	amonijak	ammin
CO	ugljen-monoksid	karbonil
Jon	Ime	Ime kao ligand
F^-	fluorid	fluorido
Cl^-	hlorid	hlorido
CN^-	cijanid	cijanido
OH^-	hidroksi	hidroksido
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosulfat	tiosulfato

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Ligandi

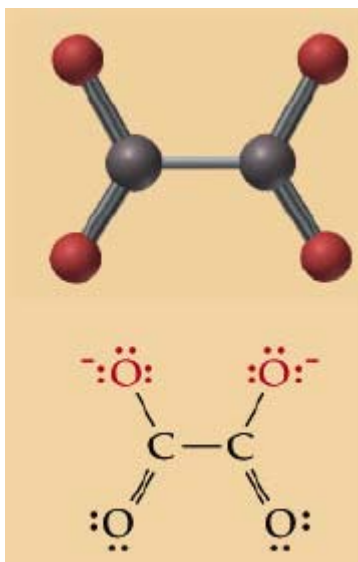
Helatni (polidentatni) ligandi

ligandi koji grade više od jedne veze sa centralnim atomom

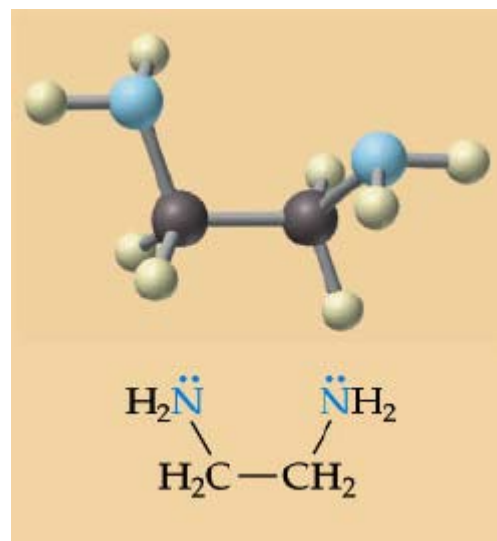


ligandi

Primer bidentatnih liganada:



Oksalat-jon, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



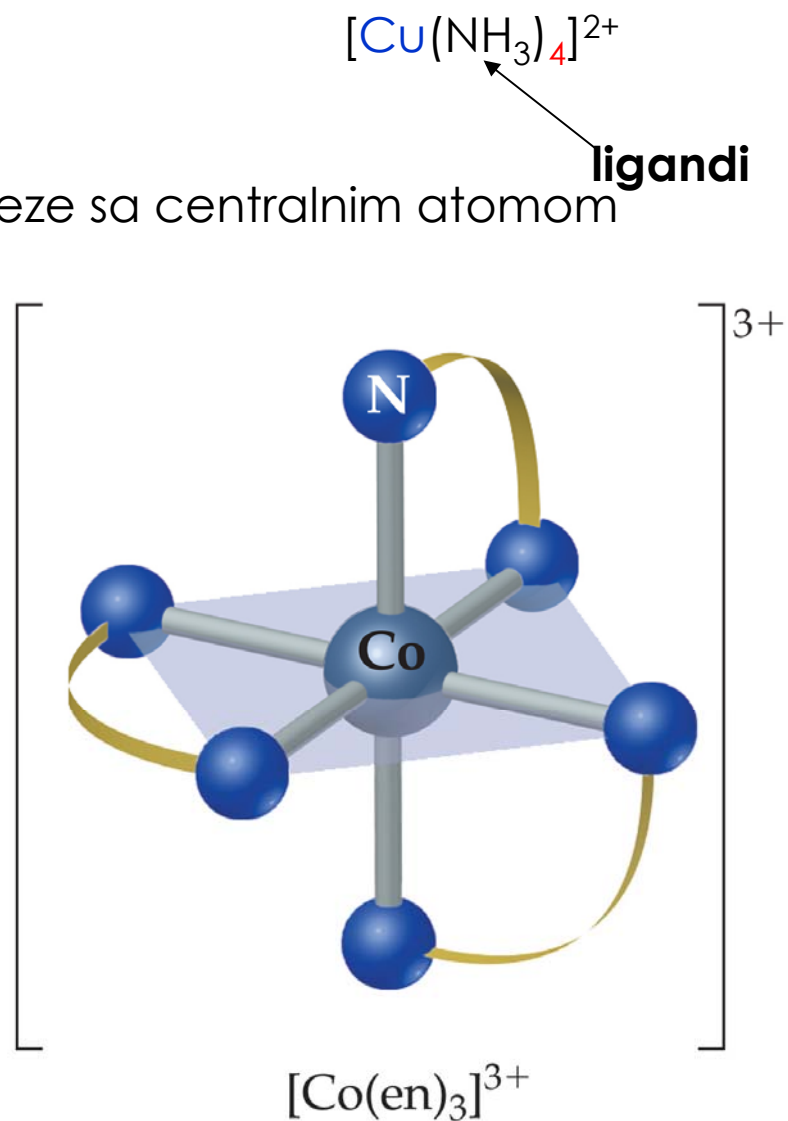
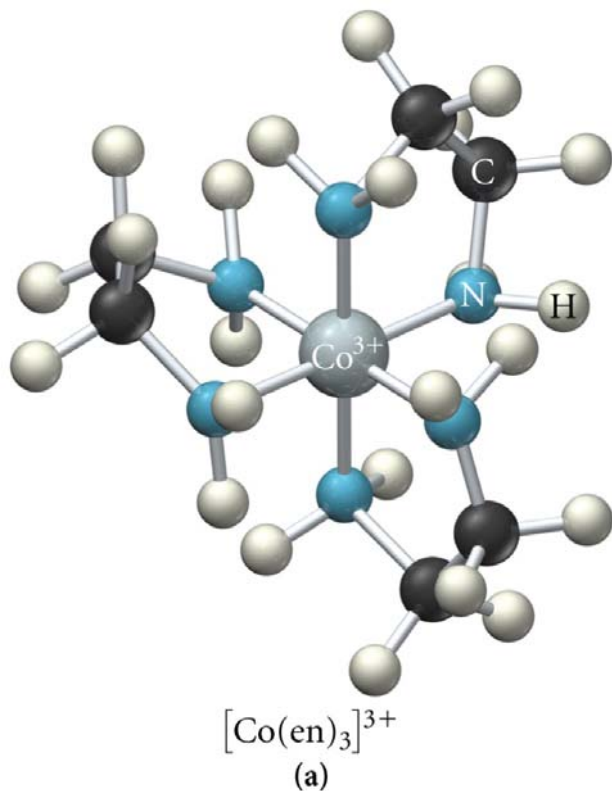
Etilendiamnin

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Ligandi

Helatni (polidentatni) ligandi

ligandi koji grade više od jedne veze sa centralnim atomom



ligandi

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Koordinacioni broj

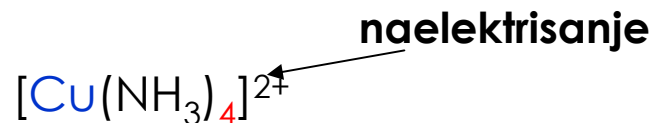


koordinacioni broj

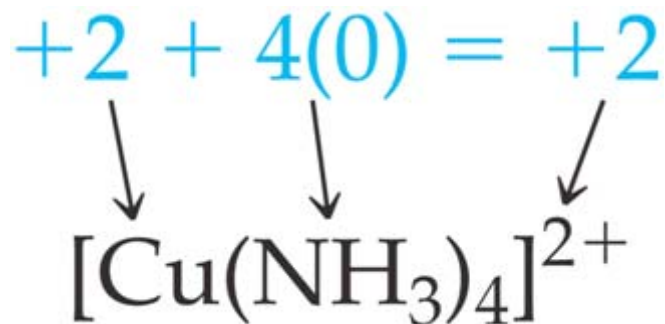
Koordinacioni broj			
Jon metala	Koordinacioni broj	Građa	Primer
Ag^+ , Au^+ , Cu^+	2	linearna	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}	4	kvadratna planarna	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Al^{3+} , Au^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+}	4	tetraedarska	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Al^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+}	6	oktaedarska	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Naelektrisanje



oksidacioni broj centralnog atoma + naelektrisanja liganada
= naelektrisanje kompleksa



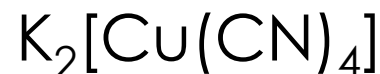
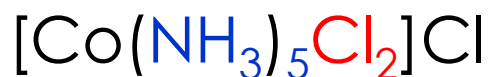
Mogu biti:

- katjoni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 - anjoni $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_5]^{3-}$
 - neutralni $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$
-

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Nomenklatura

1. Ime katjona-ime anjona
2. Pre imena centralnog atoma navode se imena liganada alfabetskim redom. Koordinacioni broj je označen prefiksom di = 2, tri = 3, tetra = 4, penta = 5, hekso = 6. Za komplikovanije ligande se koriste prefiksi: bis = 2, tris = 3, itd.
3. Anjonskim ligandima se dodaje nastavak -o.
Molekulski ligandi ostaju nepromenjeni (uz izuzetke).
4. Oksidaciono stanje metala (ako ih ima više) se navodi rimskim brojevima
5. Za kompleksne anjone latinski naziv metala prati nastavak -at.



katjon

anjon Kalijum-tetracijanokuprat(II)

Pentaamminidihloridokobalt(III)-hlorid

5 NH₃ liganada

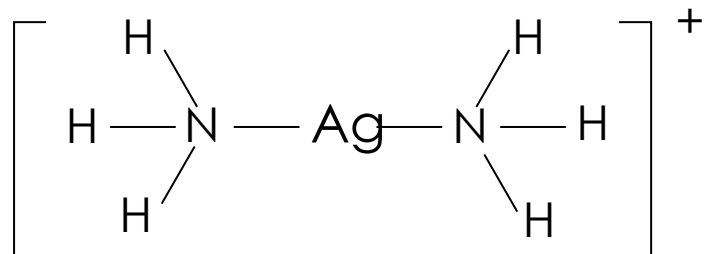
2 Cl⁻ liganda

metal(oksidaciono stanje)

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Prostorna građa kompleksnih jona

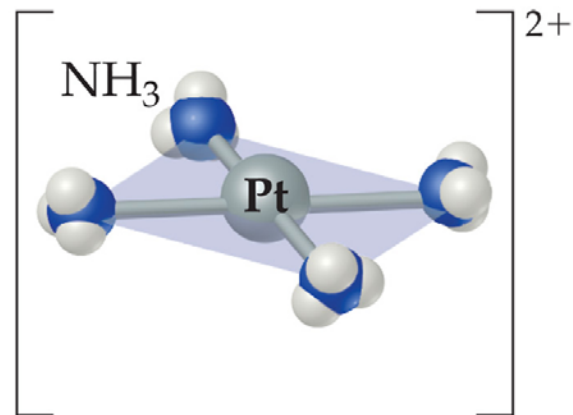
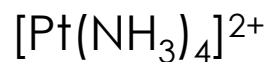
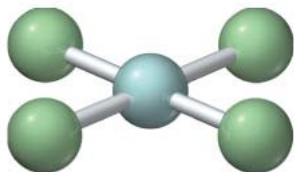
Koordinacioni broj 2: linearna građa; uglovi među vezama 180°



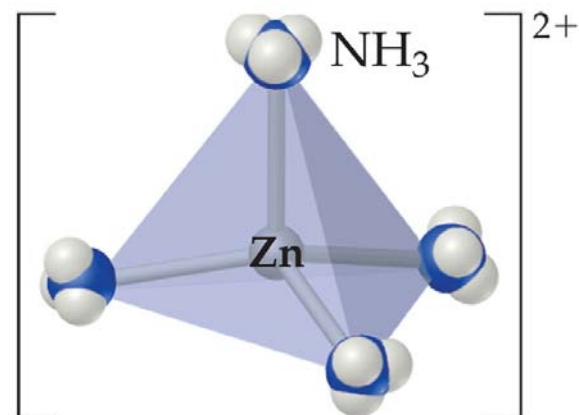
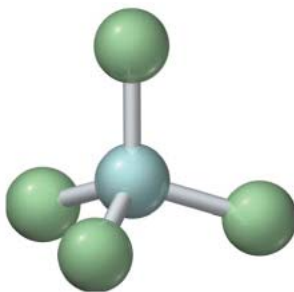
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Prostorna građa kompleksnih jona

Koordinacioni broj 4: kvadratno-planarna građa



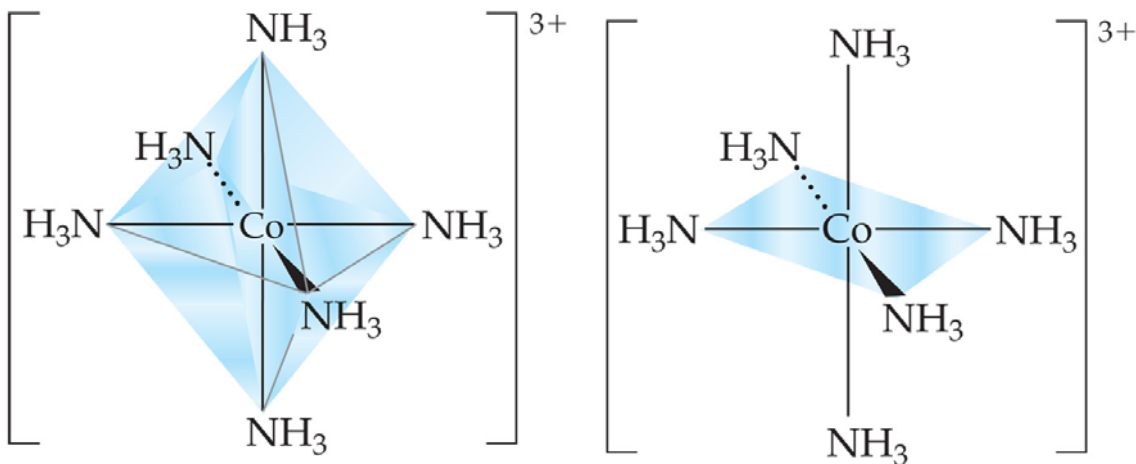
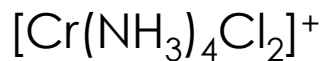
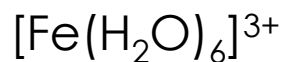
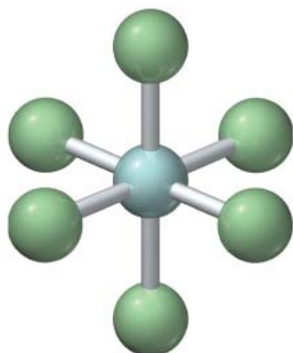
Koordinacioni broj 4: tetraedarska građa



KOORDINACIONA JEDINJENJA

Prostorna građa kompleksnih jona

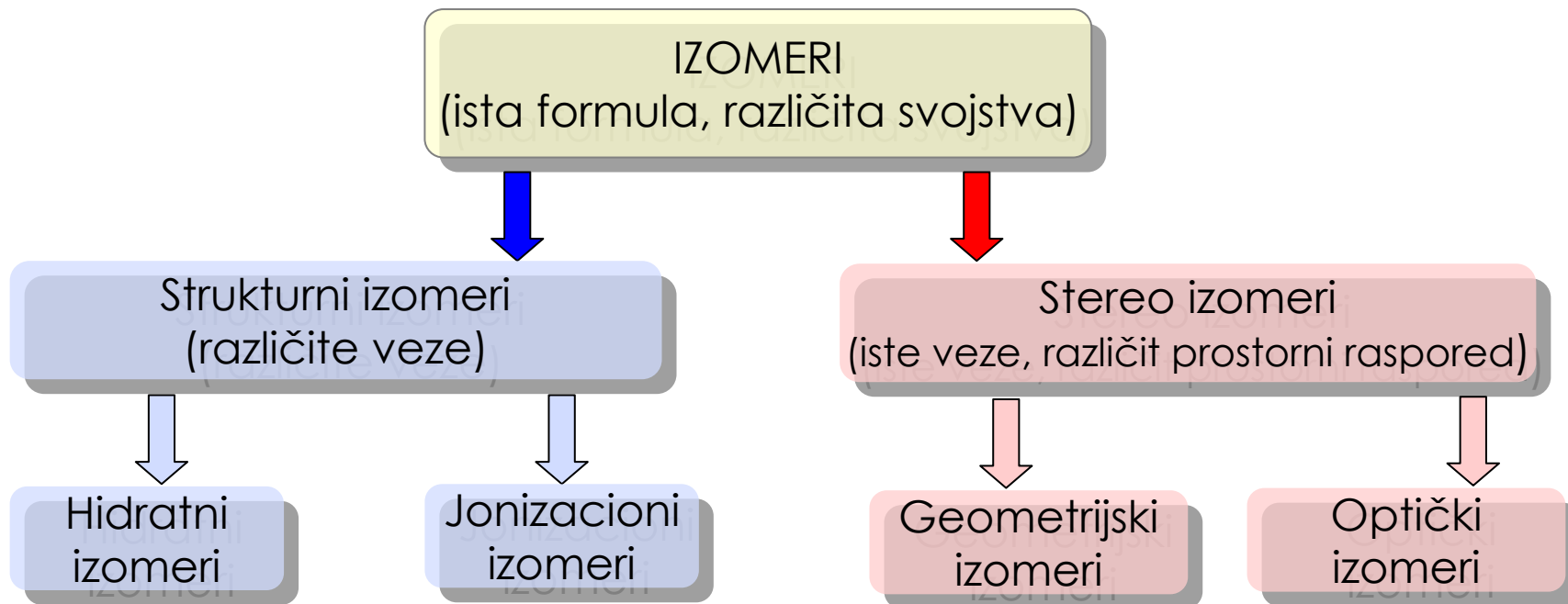
Koordinacioni broj 6: oktaedarska građa



Izomerija koordinacionih jedinjenja

Jedinjenja koja imaju istu molekulsku formulu, a razlikuju se po svojstvima

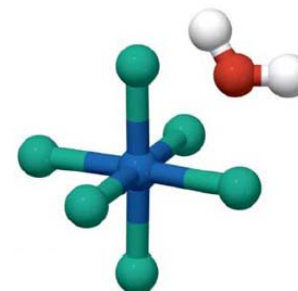
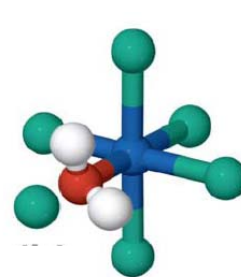
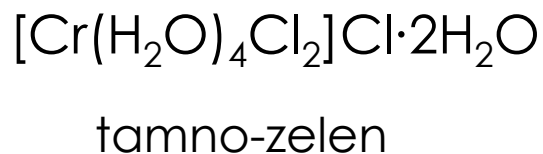
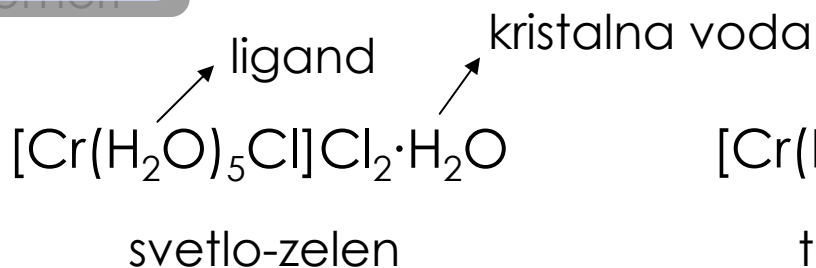
Neki primeri izomerije koordinacionih jedinjenja



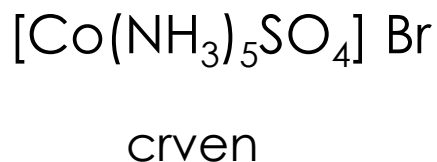
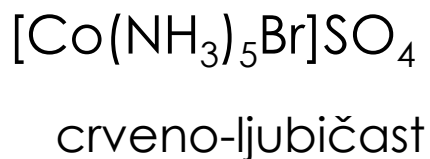
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Izomerija koordinacionih jedinjenja

Hidratni izomeri



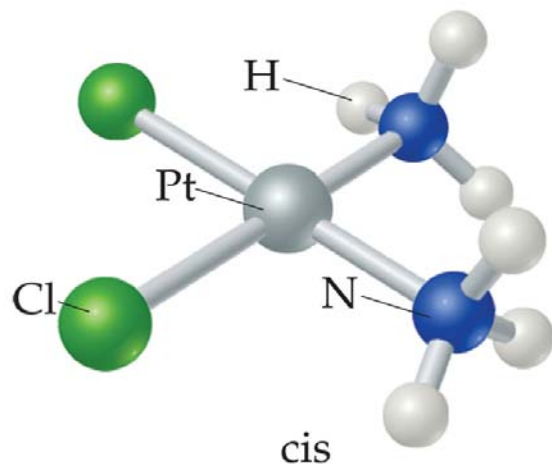
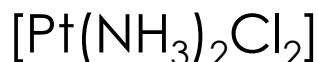
Jonizacioni izomeri



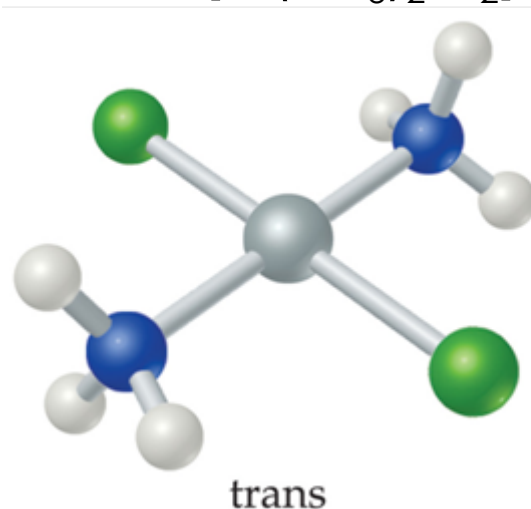
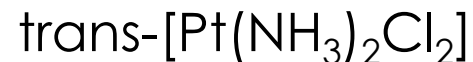
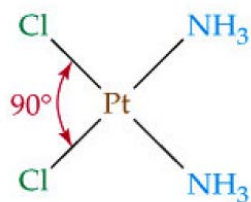
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Izomerija koordinacionih jedinjenja

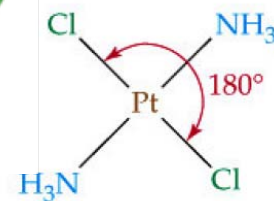
Geometrijski
izomeri



Hlorid-joni na susednim
uglovima kvadrata



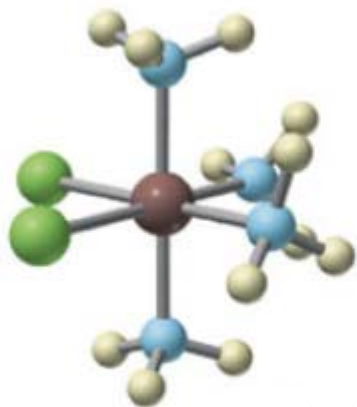
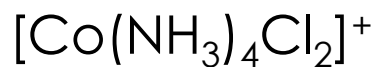
Hlorid-joni na suprotnim
uglovima kvadrata



Ovakav vid izomerije nije moguć kod kompleksa tipa Ma_4 i Ma_3b

Izomerija koordinacionih jedinjenja

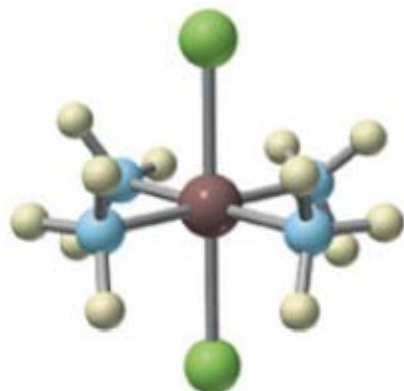
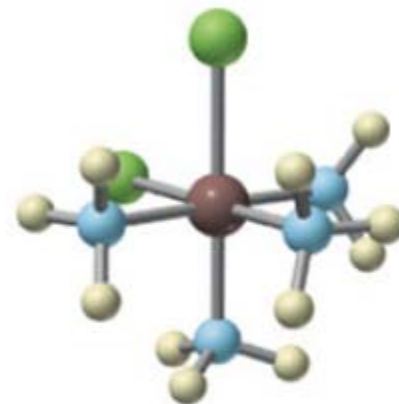
Geometrijski
izomeri



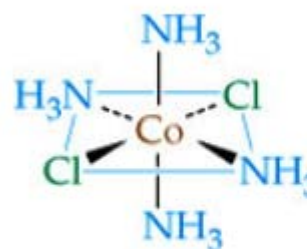
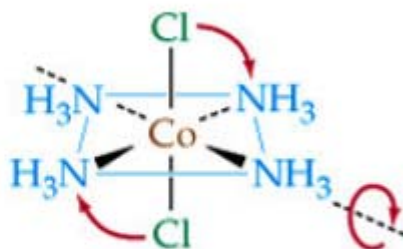
cis izomer



cis izomer



trans izomer

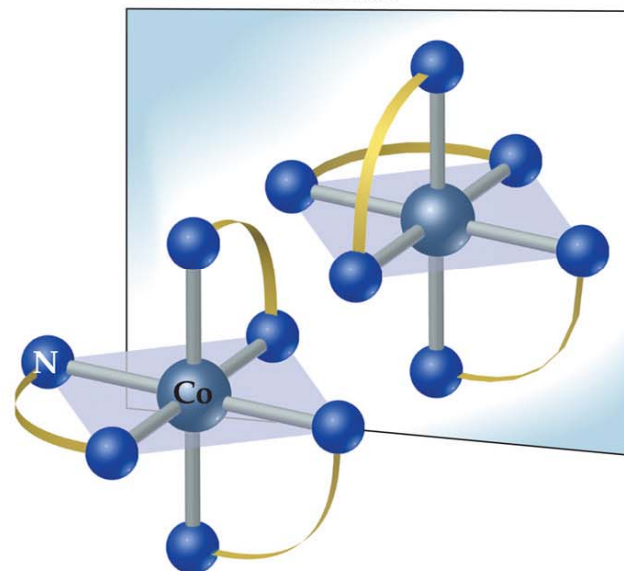
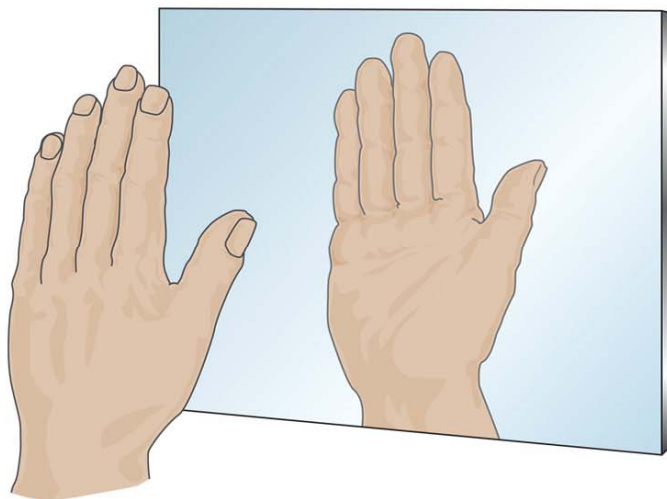


trans izomer



Izomerija koordinacionih jedinjenja

Optički
izomeri



Kao predmet i lik u ogledalu

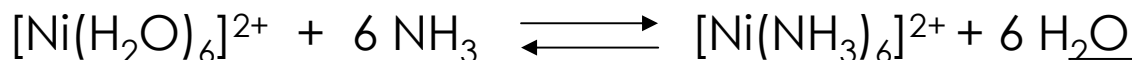
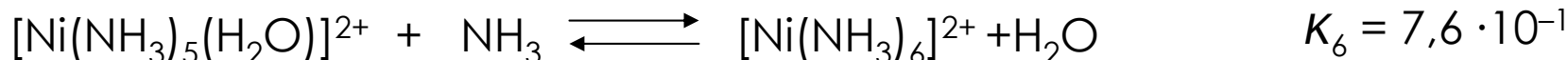
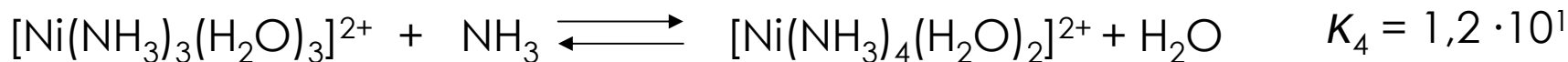
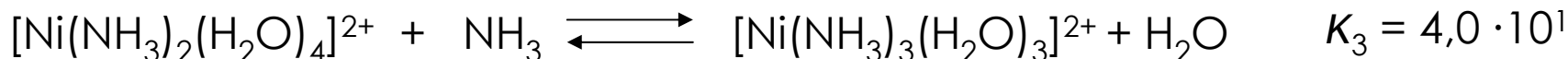
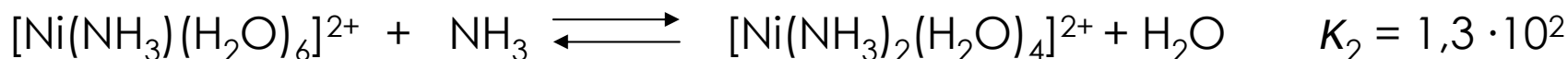
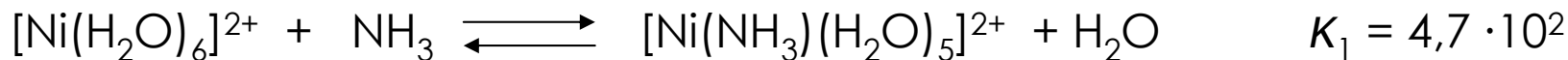
Različiti oblici se zovu enantiomeri

Optički izomeri jer rotiraju ravan polarizovane svetlosti u suprotnim smerovima

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Ravnoteže u rastvorima kompleksnih jedinjenja

Nastajanje kompleksnog jona:



$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 = 1,0 \cdot 10^8$$

Konstanta stabilnosti (nastajanja)
kompleksnog jona

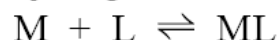
Ravnoteže u rastvorima kompleksnih jedinjenja

30

Opšta hemija I

Tablica 14. Konstante stabilnosti koordinacionih jedinjenja (na 25 °C).

Napomena: Konstante stabilnosti su prikazane kao zbirne (kumulativne) vrednosti, tako da, na primer, $\log K_1$ predstavlja logaritam konstante ravnoteže za reakciju:



a $\log K_5$ predstavlja logaritam konstante ravnoteže za reakciju:

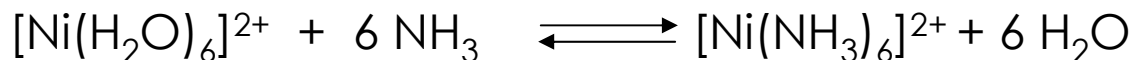


gde je M jon metala, a L ligand.

Centralni jon	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
Kompleksi sa amonijakom (NH₃)						
Ag ⁺	3,32	7,23	-	-	-	-
Au ³⁺	-	-	-	30	-	-
Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
Co ³⁺	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8	35,21
Cu ⁺	5,93	10,86	-	-	-	-
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9
Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
Zn ²⁺	2,18	4,43	6,74	8,70	-	-

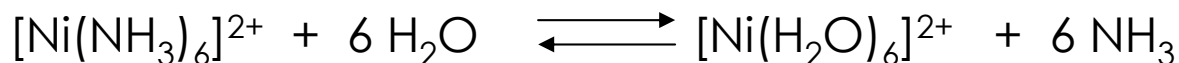
KOORDINACIONA JEDINJENJA

Ravnoteže u rastvorima kompleksnih jedinjenja



$K_{\text{st}} = 1,0 \cdot 10^8$ Konstanta stabilnosti (nastajanja) kompleksnog jona

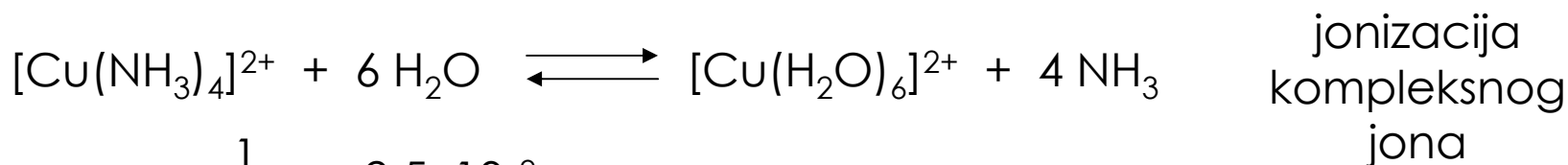
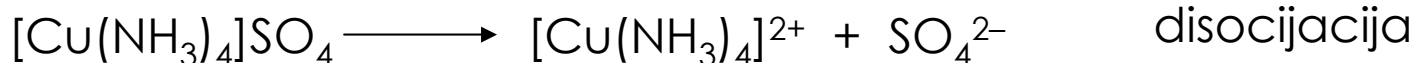
U rastvoru kompleksni joni jonizuju:



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

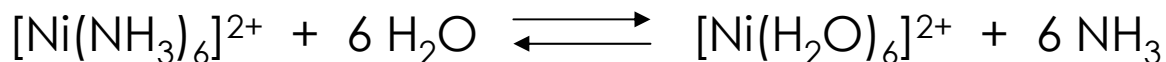
Konstanta jonizacije (nestabilnosti)
kompleksnog jona

Rastvor $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ sadrži:



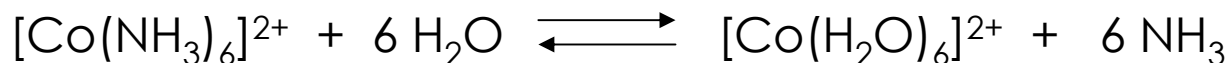
$$K_{\text{nst}} = \frac{1}{K_{\text{st}}} = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

Ravnoteže u rastvorima kompleksnih jedinjenja



$$K_{\text{nst}} = 1,0 \cdot 10^{-8}$$

$$(K_{\text{st}} = 1,0 \cdot 10^8)$$



$$K_{\text{nst}} = 6,17 \cdot 10^{-36}$$

$$(K_{\text{st}} = 1,62 \cdot 10^{35})$$

$$K_{\text{nst}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) > K_{\text{nst}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$$

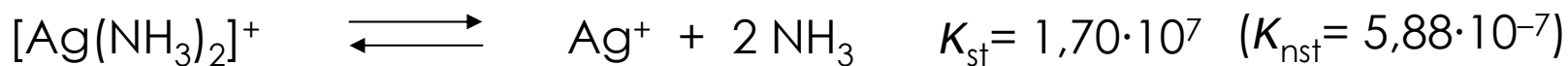
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ više jonizuje

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je stabilniji

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Ravnoteže u rastvorima kompleksnih jedinjenja

Mala vrednost K_{st} – veća koncentracija „prostog” jona u rastvoru

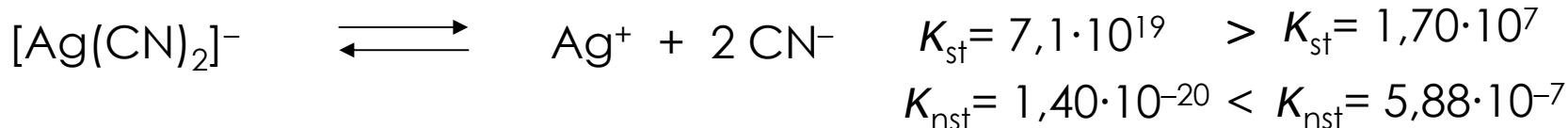


Ne može se dokazati
 OH^- jonom

Može se dokazati
 I^- jonom

$$K_s(\text{AgOH}) = 2,0 \cdot 10^{-8}$$

$$K_s(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

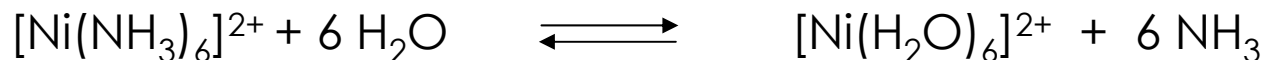


Ne može se dokazati
ni OH^- jonom
ni I^- jonom

KOORDINACIONA JEDINJENJA

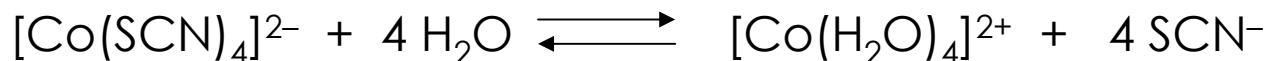
Ravnoteže u rastvorima kompleksnih jedinjenja

Povećanje koncentracije liganada



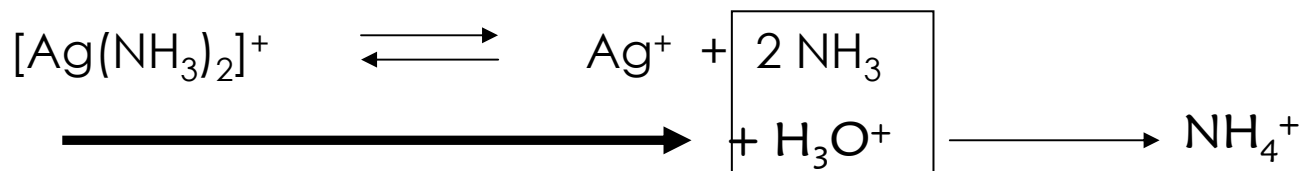
Smanjenje koncentracije liganada – razblaživanje

Postoji samo u koncentrovanim rastvorima



$K_{\text{st}} = 0,5$ Mala konstanta stabilnosti – lako se razgrađuje razblaživanjem

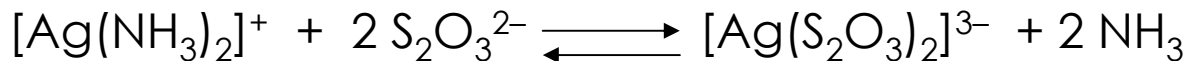
Smanjenje koncentracije liganada – dejstvo na ligand



KOORDINACIONA JEDINJENJA

Zamena liganada

U kom smeru će se odigravati reakcija:



$$K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 2,1 \cdot 10^7$$

$$K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2]^{3-}) = 2,9 \cdot 10^{13}$$

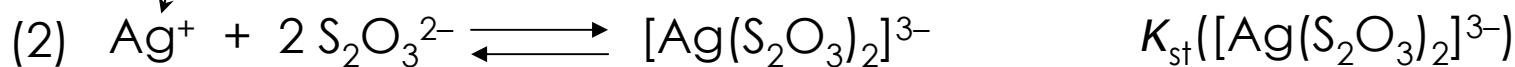
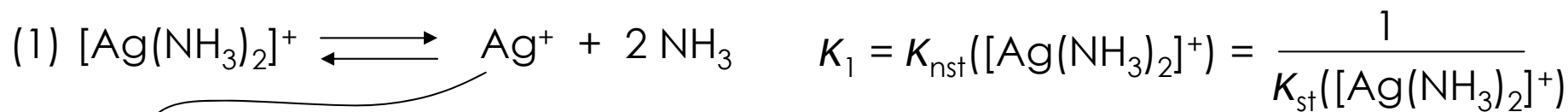
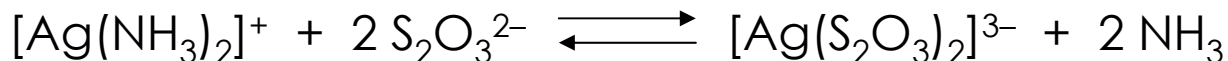
$$K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) < K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2]^{3-})$$

stabilniji
favorizovano stvaranje

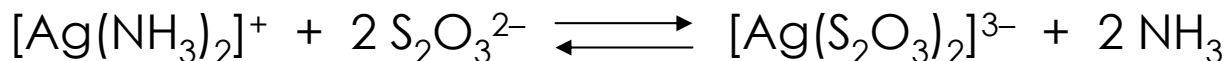
Reakcija se odigrava u direktnom smeru; dolazi do zamene liganada

KOORDINACIONA JEDINJENJA

Zamena liganda



(1) + (2)



$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = \frac{K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})}{K_{\text{st}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{2,9 \cdot 10^{13}}{2,1 \cdot 10^7} = 1,4 \cdot 10^6$$

Velika vrednost konstante pokazuje da će se reakcija odigravati u direktnom smeru