

KEMIJA

SKRIPTA ZA DRŽAVNU Maturu

Kristina Kučanda

ožujak 2015.

Autor:

Kristina Kučanda

streberica.gimnazijalka@yahoo.com

prema:

Ispitni katalog

za državnu maturu

u šk. god. 2013/2014.,

Kemija,

NCVVO

www.ncvvo.hr

Skripta se može koristiti samo za individualne potrebe korisnika uz poštivanje svih autorskih i vlasničkih prava. Zabranjeno je mijenjati, distribuirati, prodavati, licencirati ili koristiti sadržaj u komercijalne ili bilo koje druge svrhe bez dozvole autora. Skripta se koristi na vlastitu odgovornost i autori se ne mogu smatrati odgovornima za bilo kakvu štetu koja na bilo koji način može nastati korištenjem.

Zagreb, 2015.

PAŽNJA: Skripta se kontinuirano usavršava i dorađuje. Najnoviju verziju i prateće materijale možete pronaći na <http://streberica.herobo.com/Streberica.php>.

Sadržaj

Uvod	6
1. Kemijske strukture (atomi i molekule).....	7
1.1. Osnovna građa atoma i molekule.....	7
1.2. Atomski i maseni broj	9
1.3. Nuklid, izotop, izobar i kemijski element	9
1.4. Elektronska struktura atoma i atomski spektri	9
1.5. Periodni sustav elemenata	12
1.6. Elektronska konfiguracija	13
1.7. Polumjeri atoma	17
1.8. Periodičnost atomskih svojstava	19
1.9. Periodičnost fizikalnih i kemijskih svojstava.....	22
1.10. Izoelektronske jedinice i njihova veličina	22
1.11. Vrste kemijskih veza.....	24
1.12. Međumolekulske interakcije.....	29
1.13. Utjecaj temperature na kemijske veze i međumolekulske interakcije.....	29
1.14. Lewisova simbolika	30
1.15. Pravilo okteta i odstupanja	30
1.16. VSEPR teorija.....	30
1.17. Kako nacrtati prostornu strukturu?	35
1.18. Vrste kemijskih formula i izomeri (u organskoj kemiji)	36
1.19. Najvažnije vrste organskih spojeva	45
1.20. Shematske strukture važnih biomolekula.....	49
2. Kemijske reakcije.....	53
2.1. Kemijska reakcija	53
2.2. Vrste kemijskih reakcija	53

2.3.	Važnije organske reakcije	58
2.4.	Dokazne reakcije (analitičke probe)	66
2.5.	Brzina kemijske reakcije	69
2.6.	Kemijska ravnoteža.....	72
2.7.	Kiseline, baze i soli	76
a.	Arrheniusova teorija	76
b.	Brønsted–Lowryeva teorija.....	76
c.	Kiselo–bazne reakcije	80
d.	Kiselo–bazni indikatori	80
2.8.	Redoksi.....	82
2.9.	Elektrokemija – elektrolizni i galvanski članci	92
2.10.	Korozija.....	100
3.	Računanje u kemiji	103
3.1.	Zaokruživanje.....	103
3.2.	Pretvaranje mjernih jedinica	104
3.3.	Veličine koje je potrebno poznavati	105
3.4.	Bitne formule.....	107
4.	Kemijski sustavi (tvari).....	140
4.1.	Podjela tvari po složenosti.....	140
4.2.	Temeljni fizikalni postupci odvajanja tvari iz smjesa.....	140
4.3.	Temeljna fizikalna svojstva	142
4.4.	Fizikalna svojstva ionskih tvari i električna svojstva njihovih taljevina ili otopina ..	144
4.5.	Kristalne strukture	145
4.6.	Disperzni sustavi	158
4.7.	Koligativna svojstva	159
4.8.	Topljivost	159

4.9.	Procesi tijekom otapanja	160
4.10.	Utjecaji na topljivost	161
4.11.	Otopine	161
4.12.	"Pravila" topljivosti	161
a.	"Otapanje" koje zapravo znači kemijsku reakciju	163
4.13.	Kemijska namjena tvari iz svakodnevne uporabe i uobičajenih laboratorijskih kemikalija.....	165
a.	Tvari iz svakodnevne upotrebe.....	165
b.	Uobičajene laboratorijske kemikalije.....	166
c.	Kemijske formule i nazivi.....	166
d.	Još neke obojene tvari	168
4.14.	Opasnosti i mjere sigurnosti pri radu s kemikalijama.....	170
	Dodatni savjeti maturantima	171
	Zahvale	172
	O autorici	173

Uvod

Ovo je 5. izdanje Skripte, za šk. god. 2013/14., s minimalnim promjenama i ispravcima u odnosu na prethodno. 3. izdanje, za šk. god. 2012/13., bilo je znatno preinačeno i nadopunjeno u odnosu na prethodno, prvo je u kojem sam nastojala obuhvatiti sve stavke Ispitnog kataloga (za šk. god. 2011/12.). Skripta je prvenstveno namijenjena za ponavljanje i sistematizaciju učenicima gimnazija koji su imali nastavu kemije sve 4 godine te NE preporučam ostalima da se njome služe kao jedinim izvorom za maturu (nikakva skripta ne može zamijeniti udžbenike i zbirke riješenih primjera). Pokušala sam skriptu učiniti čitljivom uz pretpostavku poznavanja samo osnovnoškolske kemije i fizike te matematike za osnovnu razinu mature plus logaritama, ali ne znam koliko sam u tome uspjela. Naglasak je na naprednijim nastavnim sadržajima koji nisu (dovoljno detaljno) obrađeni u udžbenicima, a osnovne koncepte dala sam što sažetije. Za pripremanje za maturu nakon prolaska kroz skriptu preporučam rješavanje zadataka s prošlih matura uz pomoć Obrazloženih rješenja zadataka s nacionalnih ispita i državnih matura koja su također objavljena na istoj web stranici i kojima sam također autorica. **Molim da sve, i najmanje uočene greške, nejasnoće i primjedbe oko skripte ili rješenja zadataka javite na mail** streberica.gimnazijalka@yahoo.com kako biste dobili razjašnjenja i kako bi sljedeća verzija bila bolja.

Upute za snalaženje u skripti:

Boja teksta (i vrsta slova) upućuje na težinu:

zelenom su pisane osnove koje bi svi trebali bar donekle poznavati za dovoljan ili dobar uspjeh na maturi,

narančastom su pisani nešto napredniji sadržaji (za više ocjene), a

tamnocrvenom najnapredniji sadržaji (za one koji žele znati više – nije vjerojatno, premda nije ni posve isključeno, da će se pojaviti na maturi);

ljubičastom je pisano ono što se ne bi smjelo pojaviti na maturi, ali može olakšati razumijevanje gradiva za maturu i/ili pomoći onima koji žele znati više.

Oznake:

☒ Zadatak čije rješenje je dano odmah nakon njega ili nakon tog bloka zadataka

 Primjer

 Uputa na drugi dio skripte gdje su prikazani povezani sadržaji

1. Kemijske strukture (atomi i molekule)

1.1. Osnovna građa atoma i molekule

atom =

jezgra (čine ju elementarne čestice nukleoni = protoni i neutroni → pozitivno nabijena; većina mase, a zanemariv dio volumena atoma)

+ **elektronski omotač** (prostor oko jezgre po kojem se velikom brzinom gibaju elektroni → negativno nabijen; većina volumena¹, a zanemariv dio mase atoma)

Elementarne čestice ili subatomske čestice²:

čestica	masa	naboj
proton (p^+)	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg	$+1,602 \cdot 10^{-19}$ C
neutron (n^0)	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg	0
elektron (e^-)	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg	$-1,602 \cdot 10^{-19}$ C

Elementarni naboj $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C apsolutna je vrijednost naboja jednog protona odnosno jednog elektrona (naboj protona i elektrona istog je iznosa, a suprotnog predznaka).

Atom je električki neutralan – sadrži jednak broj pozitivno i negativno nabijenih elementarnih čestica (jednak broj protona i elektrona) pa mu je naboj 0. Jedinke koje nisu električki neutralne nazivaju se **ioni**. Otpuštanjem elektrona iz atoma nastaje **kation** čiji pozitivan nabojni broj pokazuje koliko elektrona imaju manjka u odnosu na odgovarajući atom, a kad atom primi elektron(e) nastaje **anion** čiji negativan nabojni broj pokazuje koliko elektrona ima viška u odnosu na odgovarajući atom. Pri tome se broj protona i neutrona ne mijenja³.

¹ Radijus jezgre je otprilike (reda veličine) 10^{-15} m, a radijus atoma 10^{-10} m.

² Ne treba znati ove niti bilo koje druge takve brojke napamet, sve koje su potrebne dobiju se uz ispit u popisu konstanti na onoliko znamenaka na koliko ih treba koristiti.

³ Broj protona i neutrona može se promijeniti samo u nuklearnim reakcijama, za koje je potrebna neusporedivo veća energija i koje u pravilu nisu predmet kemije, nego fizike.

👁 Npr.:

kation		atom		anion
H^+		H		H^-
1 p^+		1 p^+		1 p^+
0 n^0		0 n^0		0 n^0
0 e^-	← - 1 elektron	1 e^-	+ 1 elektron →	2 e^-
nabojni broj +1		nabojni broj 0		nabojni broj -1

		P		P^{3-}
		15 p^+		15 p^+
		16 n^0		16 n^0
		15 e^-	+ 3 elektrona →	18 e^-
		nabojni broj 0		nabojni broj -3

Mn^{2+}		Mn
25 p^+		25 p^+
30 n^0		30 n^0
23 e^-	← - 2 elektrona	25 e^-
nabojni broj +2		nabojni broj 0

Molekula je električki neutralan spoj više atoma (istih ili različitih). Višeatomni anioni i kationi odnose se prema molekulama isto kao jednoatomni anioni i kationi prema atomima, npr. O_2^{2-} (peroksidni anion) ima 2 elektrona više nego O_2 (molekula kisika).

Formulska jedinka je poopćenje pojma molekula i na tvari koje se ne sastoje od molekula (nego od iona), uvedeno radi lakšeg zapisivanja (kemijske jednadžbe) i računanja (stehiometrija). To je jedinka koja pokazuje najmanji mogući omjer atoma raznih elemenata u tvari. 👁 Npr. Na_2CO_3 je formulska jedinka natrijeva karbonata, iako se ne sastoji od molekula Na_2CO_3 , nego od iona Na^+ i CO_3^{2-} , pri čemu Na^+ ima dvostruko više.

1.2. Atomi i maseni broj

Pojedini atom (nuklid,  vidi dalje) označava se:

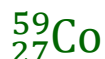


Z = atomski (protonski, redni) broj = broj protona u jezgri

A = nukleonski (maseni) broj = broj protona + broj neutrona

neutronske broj = broj neutrona u jezgri = $A - Z$

☞ Npr.:



$Z = 27, A = 59$

$N(p^+) = 27, N(n^0) = 59 - 27 = 32, N(e^-) = 27$

1.3. Nuklid, izotop, izobar i kemijski element

Nuklid je skup svih atoma koji imaju isti broj i protona i neutrona u jezgri, ☞ npr. svi $^{16}_8\text{O}$ ali ne skupa s njima i ^2_1H i ^3_1H i $^{18}_8\text{O}$

Izotopi su atomi istog kemijskog elementa (dakle imaju isti broj protona u jezgri), a različitog broja neutrona u jezgri pa time i različitog masenog broja, ☞ npr. ^1_1H , ^2_1H i ^3_1H

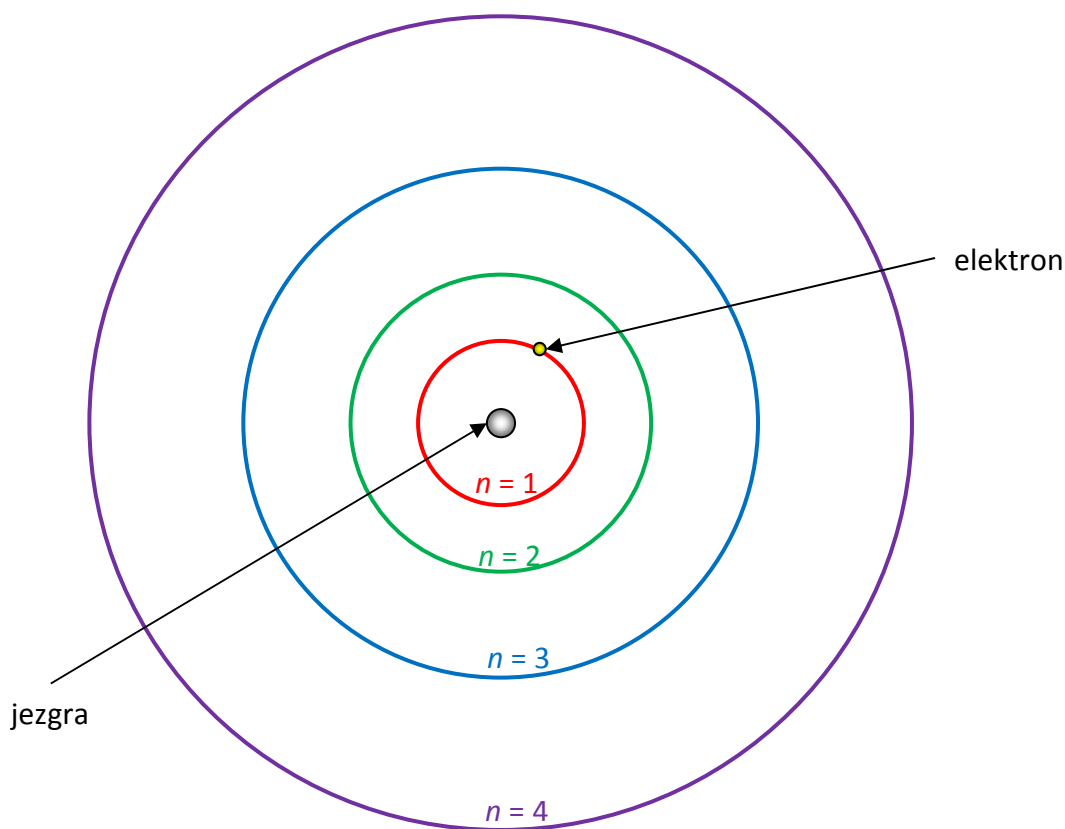
Izobari su atomi različitih kemijskih elemenata (dakle imaju različit broj protona u jezgri), a istog masenog broja, ☞ npr. $^{40}_{18}\text{Ar}$ i $^{40}_{20}\text{Ca}$

Kemijski element je skup svih atoma (izotopa) koji imaju isti broj protona u jezgri (☞ npr. i svi ^1_1H i svi ^2_1H i svi ^3_1H zajedno čine kemijski element H tj. vodik).

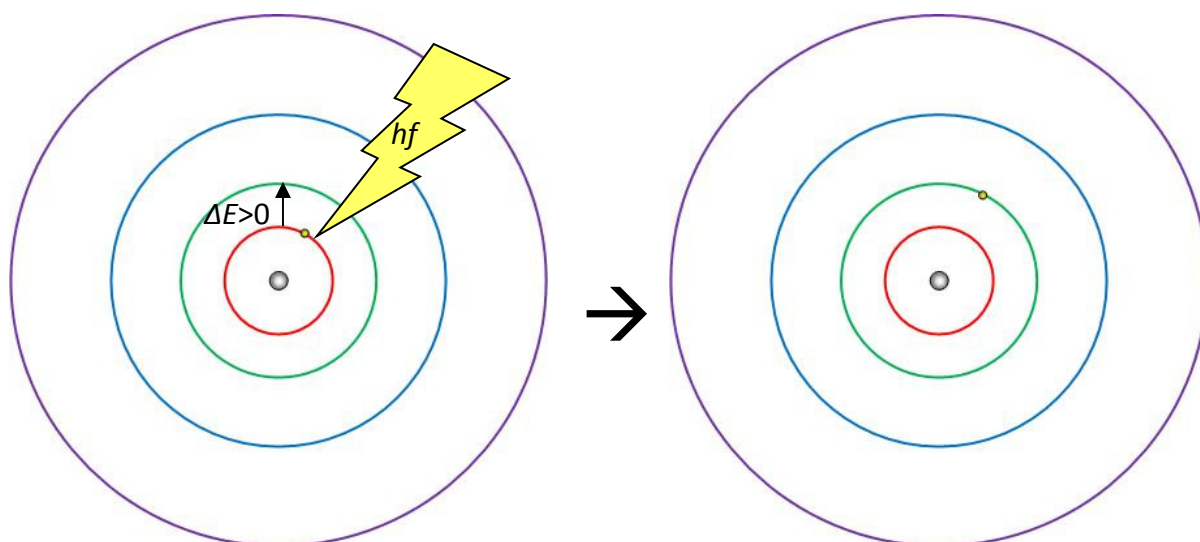
1.4. Elektronska struktura atoma i atomski spektri

Bohrov model atoma: elektroni kruže oko jezgre po određenim putanjama (vrlo velikima u odnosu na veličinu jezgre), koje je Bohr pojednostavljeno zamislio kao kružnice – elektron na određenoj putanji ima određenu energiju i može apsorbirati (primiti) samo točno toliko energije koliko mu je potrebno za prelazak u putanju većeg polumjera (ili potpuno napuštanje atoma, što odgovara prelasku u putanju beskonačnog polumjera – to je onda energija ionizacije), a pri povratku u putanju manjeg polumjera emitira (otpušta) jednako toliko energije. Bohrov model najbolje opisuje atom vodika,

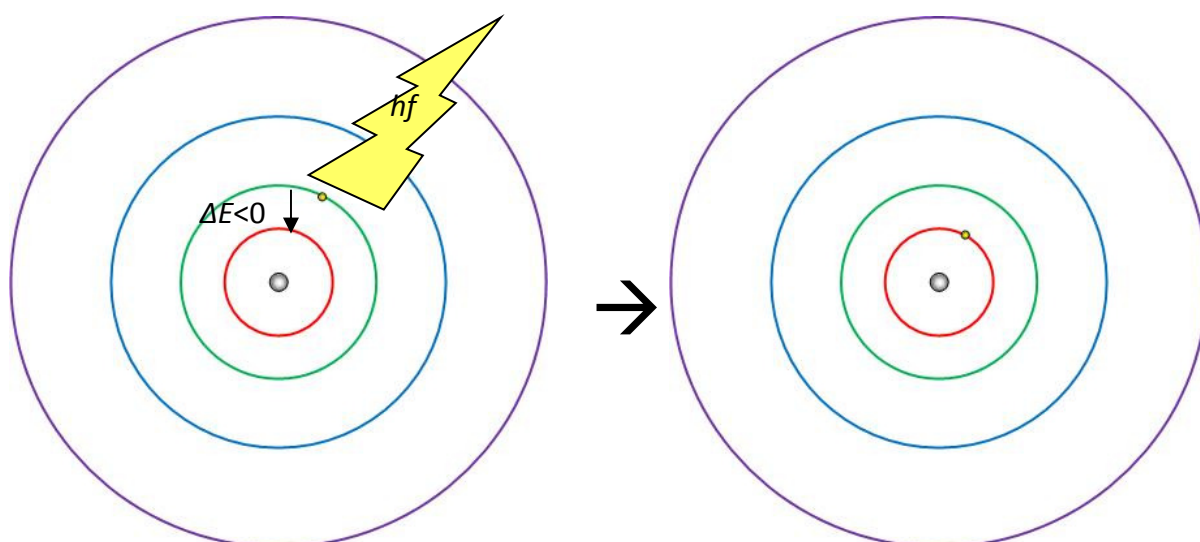
koji ima samo jedan elektron (jer ne uzima u obzir međusobno odbijanje više elektrona). Normalno (većinu vremena, bez vanjskih utjecaja) atom se nalazi u osnovnom stanju – elektroni u putanjama što manjeg polumjera tako da imaju što manju energiju.



Prirodni broj n je redni broj orbitale, orbitale manjeg n su manjeg polumjera, za atome s više elektrona n pojedinog elektrona u osnovnom stanju je broj ljuske (za elektrone vanjske ljuske jednak broju periode u kojoj se taj atom nalazi u periodnom sustavu). Kad je atom izložen energiji tj. elektromagnetskom zračenju (npr. vidljiva svjetlost, infracrveno ili ultraljubičasto zračenje – infra- znači da ima manju energiju od crvene svjetlosti, a ultra- da ima veću energiju od ljubičaste), elektron može primiti točno određeni iznos energije, umnožak Planckove konstante ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) i frekvencije (često se označava malim grčkim slovom ν , označit ću ovdje ipak sa f radi jasnoće, da se ne brka s brzinom v) tog zračenja (frekvencija = brzina svjetlosti / valna duljina, $f = c/\lambda$, što se može izvesti iz definicijske formule frekvencije $f = 1/T$ i opće formule za brzinu $v = s/t$ pri čemu je valna duljina λ put prijeđen tijekom jednog perioda T), dakle $\Delta E = hf = hc/\lambda$ (brzina svjetlosti $c = 3 \cdot 10^8$ m/s), to što prima energiju znači da je promjena energije pozitivna, pri čemu prelazi u putanju većeg polumjera tj. većeg n (za vodikov atom $\Delta E = hcR_H(1/n_{\text{početno}}^2 - 1/n_{\text{konačno}}^2$; Rydbergova konstanta $R_H = 1,097 \cdot 10^7$ m⁻¹) (ne mora nužno u odmah sljedeći)



a nakon toga (u gotovo nezamislivo kratkom vremenu) vraća se u putanju manjeg polumjera tj. manje energije, pri čemu otpušta (emitira) energiju, sve se računa jednako samo promjena energije tada naravno mora biti negativna (⚡ promjena energije elektrona po predznaku je analogna, naravno, s promjenom energije sustava za endotermnu odnosno egzotermnu reakciju), **ta valna duljina pojavljuje se u emisijskom spektru atoma** odnosno u nekim slučajevima može se i vidjeti da emitira svjetlost te boje (bojenje plamena kationima), a jednaka je odgovarajućoj valnoj duljini **u apsorpcijskom spektru** (jer su promjene energije jednake).



I apsorpcijski i emisijski atomski spektri dobivaju se tako da se tvar prvo zagrije na vrlo visoku temperaturu pod niskim tlakom da se atomizira – rastavi na pojedinačne atome (i ione) u plinovitom stanju (jer bi se inače dobili spektri tvari u cjelini, molekula itd., koji su složeniji).

Kontinuirani spektar bijele svjetlosti:



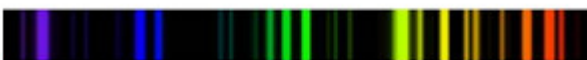
(brojke su valne duljine u nanometrima, ne treba ih učiti napamet ali zgodno je orijentacijski znati da je vidljiva svjetlost valne duljine otprilike od 400 (ljubičasta) do 700 (crvena) nm)

Za razliku od kontinuiranog spektra, atomski spektri su **linijski**, "isprekidani" jer se u njima pojavljuju ili nedostaju samo neke valne duljine.

Apsorpcijski spektar (propuštanjem kontinuiranog spektra bijele svjetlosti kroz atomizirani uzorak iz njega se uklanjaju valne duljine koje atomi apsorbiraju) izgleda npr. ovako:




Emisijski spektar (kad samo atomizirani uzorak na još višoj temperaturi služi kao izvor svjetlosti) izgleda npr. ovako:



Valne duljine koje nedostaju u apsorpcijskom spektru (crne linije) su one koje se pojavljuju u emisijskom (obojene linije)!

1.5. *Periodni sustav elemenata*

Periodni sustav je tablica u koju su logično (redom po porastu atomskog broja, a u stupce po sličnosti kemijskih svojstava koja proizlaze iz  elektronske konfiguracije) poredani svi kemijski elementi. To je osnovni kemičarev "rekvizit" i pri rješavanju velike većine kemijskih zadataka nužno je gledati u periodni sustav te se iz njega jako puno može pročitati o elementima pa i njihovim spojevima, stoga se s njime treba jako dobro upoznati i uvijek ga pri rješavanju zadataka imati pri ruci.

Periodni sustav koji se dobije s ispitom (vaš najbolji prijatelj na ispitu ☺):

Periodni sustav elemenata IUPAC

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1,01																	2 He 4,00
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
11 Na 23,0	12 Mg 24,3											13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,0	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc [98]	44 Ru 101	45 Rh 103	46 Pd 106	47 Ag 108	48 Cd 112	49 In 115	50 Sn 119	51 Sb 122	52 Te 128	53 I 127	54 Xe 131
55 Cs 133	56 Ba 137	57-71 lantanoidi	72 Hf 178	73 Ta 181	74 W 184	75 Re 186	76 Os 190	77 Ir 192	78 Pt 195	79 Au 197	80 Hg 201	81 Tl 204	82 Pb 207	83 Bi 209	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 aktinoidi	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [268]	110 Ds [269]	111 Rg [272]	112 Uub [285]	114 Uuq [289]		116 Uuh [289]			
		57 La 139	58 Ce 140	59 Pr 141	60 Nd 144	61 Pm [145]	62 Sm 150	63 Eu 152	64 Gd 157	65 Tb 159	66 Dy 163	67 Ho 165	68 Er 167	69 Tm 169	70 Yb 173	71 Lu 175	
		89 Ac [227]	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]	

- ima: simbole elemenata, redne brojeve, relativne atomske mase
- nema: nazive elemenata, nazive blokova, perioda i skupina, pomoćne oznake za odčitavanje elektronske konfiguracione, podjelu na metale i nemetale (uočite da polumetali idu dijagonalno kroz *p*-blok, nemetali su desno gore od toga, a metali lijevo dolje), oksidacijske brojeve...

1.6. Elektronska konfiguracija

Elektronska konfiguracija je raspored elektrona po orbitalama tj. po energetske razine u atomu (orbitala se može zamisliti kao "putanja" elektrona s određenom energijom u gibanju oko jezgre, odnosno nešto je bolja predodžba dio prostora u blizini jezgre u kojem taj elektron provodi najviše svog vremena). Za atom koji ima samo jedan elektron (atom vodika) energetske razine mogu se dobro opisati Bohrovim modelom. Za atome koji imaju više od jednog elektrona, zbog međudjelovanja elektrona (odbijanja, jer su negativno nabijeni), razine se dijele na podrazine. Sve orbitale koje pripadaju nekoj energetske razine (iz Bohrova modela) nazivamo ljuska. Ljusk u energetske konfiguraciji označavamo brojem (1, 2, 3...). Inače se često označavaju i slovima *K*, *L*, *M*... Sve orbitale koje pripadaju nekoj njenoj podrazini nazivamo podljuska. Podljuske

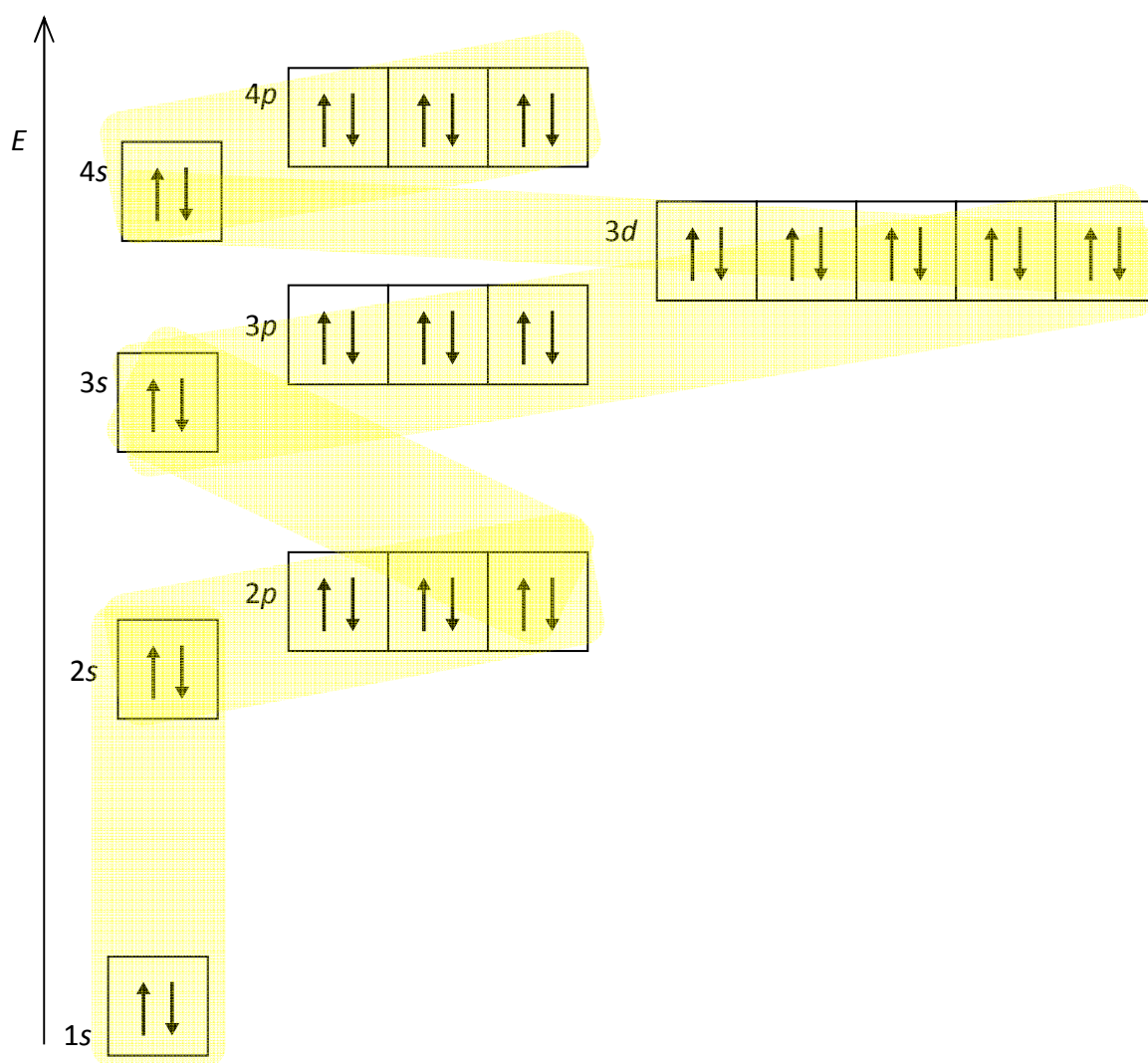
označavamo slovima s , p , d i f . U svakoj ljuski ima najviše jedna s orbitala, tri p , pet d i sedam f orbitala. s orbitale postoje od prve ljuske, p od druge, d od treće i f od četvrte. U svakoj orbitali mogu biti najviše dva elektrona, suprotnog spina⁴. Spin elektrona označavamo strelicom \uparrow ili \downarrow . Elektroni tako popunjavaju orbitale (ljuske i podljuske) redom od one najniže energije prema višoj (u one iste energije tj. u istoj podljuski ulazi prvo po jedan elektron u svaku). Taj redoslijed ne treba pamtit jer odgovara redoslijedu atoma u periodnom sustavu te se lako može odčitati iz periodnog sustava, a taj raspored elektrona po orbitalama za određeni atom ili ion naziva se elektronska konfiguracija.

Metafora o elektronskoj strukturi atoma

Neka je stambena zgrada elektronski omotač atoma nekog elementa. I recimo da ta zgrada ima 7 katova. Svaki kat predstavlja jednu ljusku. Na prvom katu je, nažalost, samo jedan stan od 100 m². Na drugom katu postoje 4 stana, jedan od 100 m² te 3 od 200 m². Stanovi predstavljaju orbitale. Kao što postoje stanovi od 100 m², 200 m² itd. , tako postoje i različite orbitale, s , p , d i f . Recimo da se u svaki stan mogu useliti samo jedna muška i jedna ženska osoba, nikako istog spola. Tako je i kod elektrona. Nikada u jednoj orbitali ne mogu biti 2 elektrona istog spina. U zgradi će možda u nekom stanu biti samo jedna osoba, samac. Tako će i kod nekih atoma u nekoj orbitali biti samo jedan, nespareni elektron. Ako je cijeli kat popunjen stanovima te je u svakome stanu po jedna ženska i jedna muška osoba, očito je da će tome katu biti zabavno i da će svi imati idilu kakvu su uvijek željeli. Takve zgrade predstavljaju plemenite plinove, kojima je baš "lijepo" jer ne moraju tražiti nove članove za svoje stanove. Recimo da u svim stanovima na katu živi jedna ženska i jedna muška osoba, osim u jednom stanu. Taj će muškarac biti ljubomoran na ostale stanove i brzo će sebi nabaviti partnericu kako god zna i umije. To svojstvo inače nazivamo afinitet prema elektronu koji je najprisutniji kod atoma 17. skupine. Stanovi od 300 m² će očito biti skuplji nego stanovi od 100 m² pa će se neki parovi radije useliti u takve stanove na 4. katu nego da kupuju stan od 300 m² na 3.katu, iako 3. kat još nije popunjen. Cijena stana u ovoj priči predstavlja energiju. Elektroni će prije popunjavati 4s orbitalu nego 3d jer ona zahtijeva manje energije.

Zvonimir Mlinarić, učenik 1. raz. gimnazije, ljeto 2013.

⁴ Spin je temeljno svojstvo elementarne čestice poput elektrona, kao i masa i naboj (ali je promjenjiv), koje nije lako definirati. Ponekad se tumači kao smjer vrtnje elektrona oko vlastite osi, ali nema puno koristi od te predodžbe.

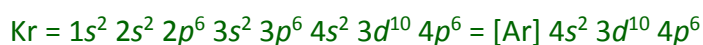
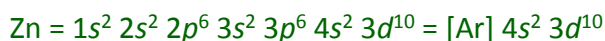
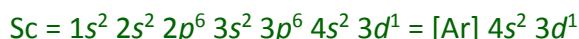
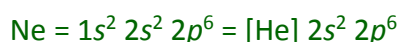
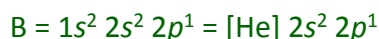
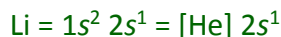
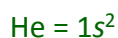
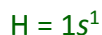


Za atom ili jednoatomni ion u osnovnom stanju (u kojem svi elektroni imaju svoju najnižu moguću energiju), ne previsokog atomskog broja, elektronska konfiguracija može se odčitati iz periodnog sustava. Treba ju znati odčitati iz periodnog sustava samo za elemente prve 4 periode:

1s	H																	He			
2s	Li	Be													2p	B	C	N	O	F	Ne
3s	Na	Mg													3p	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4s	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			

(na slici su dane pomoćne oznake za odčitavanje el. konfiguracije koje periodni sustav na ispitu nema!)

☞ Npr. (pune elektronske konfiguracije i skraćene elektronske konfiguracije pomoću prethodnog plemenitog plina):



Iznimke (pogodnije su elektronske konfiguracije s polupopunjenim odnosno popunjenim d -orbitalama):

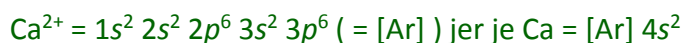


3d prijelazni metali									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$

Neki smatraju da je pravilnije prvo pisati $3d$ a onda $4s$ elektrone, a neki obrnuto, oba redoslijeda trebala bi biti prihvatljiva.

...i za ione elemenata prve 4 periode:

kationi → od elektronske konfiguracije atoma oduzima se odgovarajući broj zadnje dodanih elektrona



anioni → elektronskoj konfiguraciji atoma dodaje se odgovarajući broj sljedećih elektrona

☞ Npr.: $H^- = 1s^2$ (= [He]) jer je $H = 1s^1$

$O^{2-} = 1s^2 2s^2 2p^6$ (= [Ne]) jer je $O = 1s^2 2s^2 2p^4$

$P^{3-} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (= [Ar]) jer je $P = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Općenito, elementi najlakše (najčešće) tvore ione čija je elektronska konfiguracija jednaka elektronskoj konfiguraciji po rednom broju najbližeg plemenitog plina, takva je elektronska konfiguracija najpogodnija, najstabilnija, najniže energije. Općenito, pogodnije su elektronske konfiguracije sa što više popunjenih ili polupopunjenih podljusaka.

Kationi prijelaznih elemenata: prvo odlaze $4s$, a tek onda $3d$ elektroni.

☞ Npr.:

$Fe = [Ar] 4s^2 3d^6$

$Cu = [Ar] 4s^1 3d^{10}$

$Fe^{2+} = [Ar] 3d^6$

$Cu^+ = [Ar] 3d^{10}$

$Fe^{3+} = [Ar] 3d^5$

$Cu^{2+} = [Ar] 3d^9$

☑ Zadatak: Koji od navedenih elemenata ima elektronsku konfiguraciju vanjske ljuske s^2p^4 ?

- a. Ca
- b. Cr
- c. Ge
- d. Se

Rješenje: d

Dodatno obrazloženje: Vanjsku ljusku čine samo elektroni u orbitalama s najvećim brojem, npr. u ovom slučaju $4s^2 4p^4$. Valentnu ljusku čine samo elektroni koji mogu sudjelovati u kemijskoj vezi (prvenstveno postati dio podijeljenog elektronskog para koji čini kovalentnu vezu) – najčešće su to upravo elektroni vanjske ljuske (mogu biti i d -elektroni prethodne ljuske – kod prijelaznih elemenata, te kod elemenata p -bloka koji imaju prošireni oktet).

1.7. Polumjeri atoma

Atomski polumjer je udaljenost od jezgre do "kraja" elektronskog omotača (elektronski omotač nema čvrste granice nego je to područje u kojem se elektroni gibaju tj. u kojem je najvjerojatnije da se nalaze svi elektroni koji "pripadaju" tom atomu, obično se uzima vjerojatnost 90%) atoma određenog elementa samog po sebi ("pojedinačnog atoma u plinovitom stanju"). Na taj polumjer misli se kad se uspoređuju polumjeri pomoću periodnog sustava (🎯 vidi 1.8.). Ne može se izravno izmjeriti, osim (uglavnom kod metala) eventualno

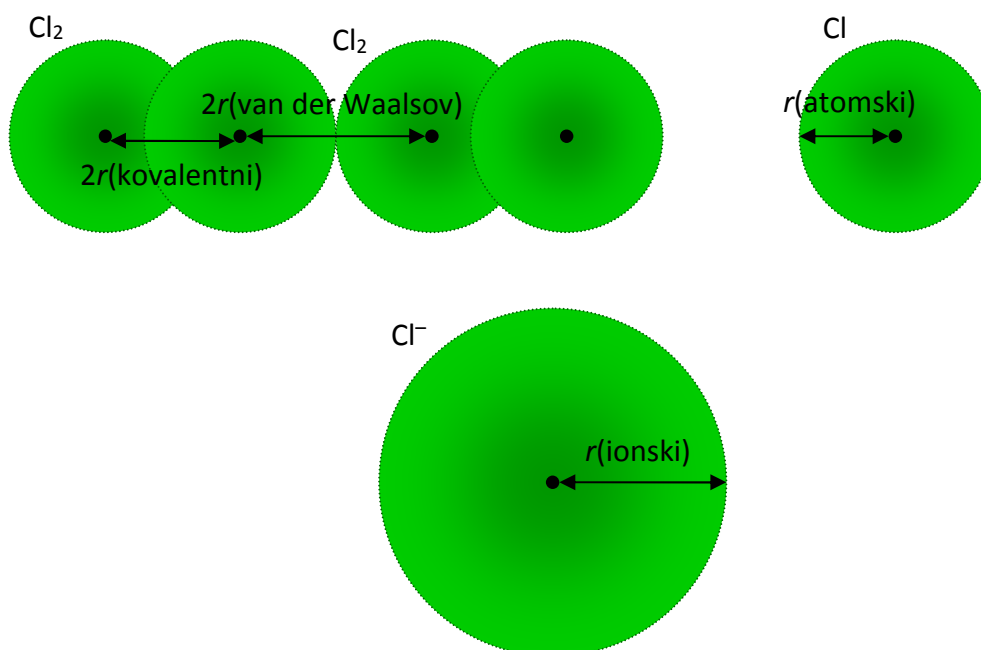
iz podataka za kristalne rešetke (🏠 vidi Kristalne strukture → mogu se mjeriti samo udaljenosti među jezgrama, a ne udaljenost od jezgre do kraja elektronskog omotača), ili se procjenjuje i izračunava iz ostalih polumjera i drugih podataka.

Ionski polumjer je udaljenost od jezgre do "kraja" elektronskog omotača za anion ili kation. Za njega vrijedi analogno kao i za atomski polumjer. Nekad se može odrediti iz podataka za kristalne rešetke ionskih spojeva (🏠 vidi Kristalne strukture).

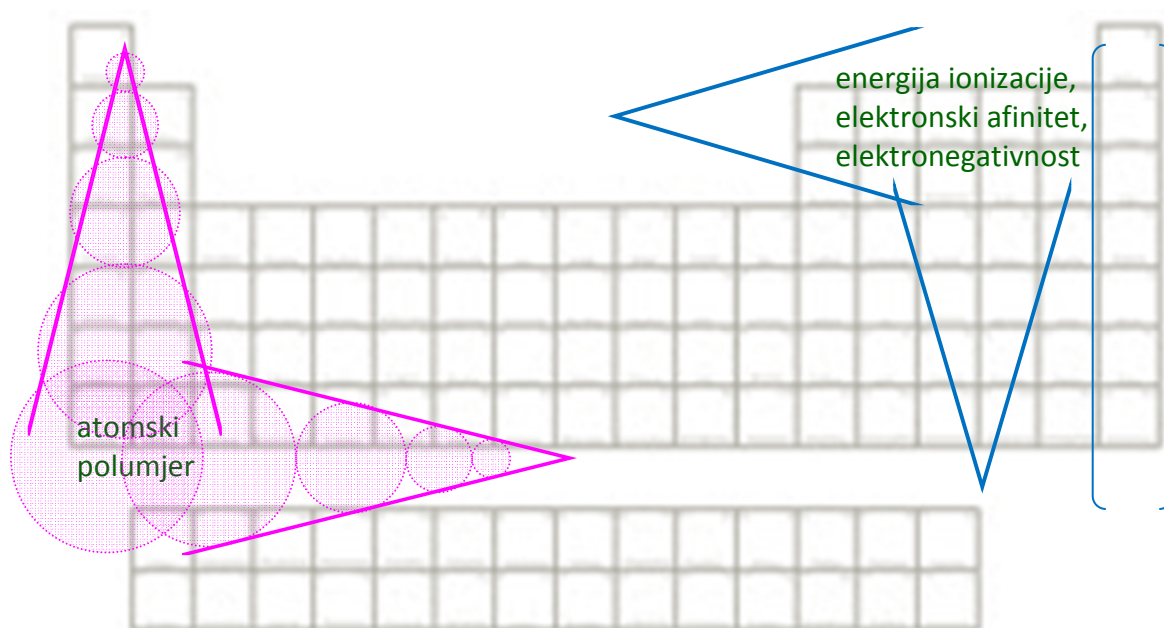
Kovalentni polumjer je polovica udaljenosti između jezgara dvaju (istovrsnih) atoma međusobno povezanih kovalentnom vezom.

Van der Waalsov polumjer je polovica udaljenosti između jezgara dvaju (istovrsnih) atoma koji su si najbliže moguće ("u dodiru") a da nisu međusobno povezani kovalentnom vezom – uvijek je dulji od kovalentnog polumjera.

👁 Npr. za klor:



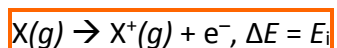
1.8. Periodičnost atomskih svojstava



(razmatramo prvenstveno s- i p-elemente bez plemenitih plinova, d- (prijelazne metale) i f- (lantanoide i aktinoide) elemente ignoriramo)

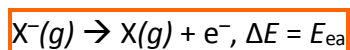
Znakovi se trebaju shvatiti kao "crescendo" i "decrescendo" u glazbi odnosno "manje" i "veće" u matematici – gdje je vrh, u tom smjeru je to svojstvo najmanje, a gdje je otvoreni kraj, u tom je smjeru najveće.

Energija ionizacije je energija potrebna za izbacivanje elektrona iz atoma (u plinovitom stanju). Što je energija ionizacije manja, atom lakše tvori katione (jer to znači da je za nastajanje kationa potrebno manje energije).



To je prva energija ionizacije, a druga, treća itd. je energija potrebna za izbacivanje sljedećeg elektrona iz kationa. Tamo gdje je razlika između dviju susjednih energija ionizacije istog elementa osobito velika (za red veličine), počinje nova ljuska, npr. ako je 3. energija ionizacije 10 puta veća od druge, atom ima 2 valentna elektrona.

Elektronski afinitet je energija potrebna za izbacivanje elektrona iz jednovalentnog aniona (u plinovitom stanju; = – energija koja se oslobodi kad atom primi elektron). Što je elektronski afinitet veći, atom lakše tvori anione (jer to znači da se pri nastajanju aniona oslobodi veća energija).



Elektronegativnost je veličina ovisna o energiji ionizacije i elektronskom afinitetu koja pokazuje relativnu (u odnosu na ostale elemente) težnju da atom tvori anione ili katione (što je veća, lakše tvori anione, što je manja, lakše tvori katione) odnosno ima negativan ili pozitivan oksidacijski broj u spojevima (🎮 vidi Redoksi). Što je veća razlika elektronegativnosti između elemenata u vezi, veza je polarnija odnosno više ionskog karaktera. Dakle, elektronegativnost pokazuje koliko atom "voli" elektrone tj. koliko ih jako privlači k sebi. Plemenitim plinovima ne određuje se elektronegativnost jer ne tvore spojeve ili ih ne tvore dovoljno.

Najjednostavnije je zapamtiti da je cezij (dolje lijevo) najveći a fluor (gore desno) najmanji (zapravo su vodik i helij još manji jer imaju elektrone samo u jednoj ljuski) te se polumjer mijenja u skladu s tim, a ostala svojstva (energija ionizacije, elektronski afinitet, elektronegativnost) obrnuto (ili zapamtiti analogno za elektronegativnost pa iz toga izvoditi ostalo).

Atomski polumjer, energija ionizacije i elektronski afinitet ne mijenjaju se kroz periodni sustav posve pravilno – najvažnije iznimke: elementi borove i kisikove skupine imaju manju prvu energiju ionizacije od prethodećih elemenata berilijeve odnosno dušikove skupine jer se njihovom ionizacijom izbija jedini p elektron vanjske ljuske odnosno ostaju 3 nesparena p elektrona (polupopunjene p orbitale); elementi berilijeve i dušikove skupine imaju osobito nizak elektronski afinitet jer imaju popunjene valentne s orbitale odnosno polupopunjene valentne p orbitale, p -elementi 2. periode imaju manji elektronski afinitet od elemenata ravno ispod sebe jer su njihovi atomi vrlo mali pa "redovni" elektroni jače odbijaju dodatni elektron, dakle najveći elektronski afinitet u periodnom sustavu ima klor a ne fluor.

☑ Zadaci:

1. Koji od navedenih elemenata je najelektronegativniji?
 - a. Br
 - b. N
 - c. O
 - d. S
2. Koje svojstvo se u periodnom sustavu **smanjuje** slijeva nadesno i **povećava** odozgo prema dolje?
 - a. polumjer atoma
 - b. elektronegativnost

- c. energija ionizacije
 - d. talište
3. Koji od navedenih atoma ima najmanju prvu energiju ionizacije?
- a. Na
 - b. K
 - c. Mg
 - d. Ca
4. Kojem od navedenih elemenata druge periode odgovara navedenih prvih šest energija ionizacije (u eV)?

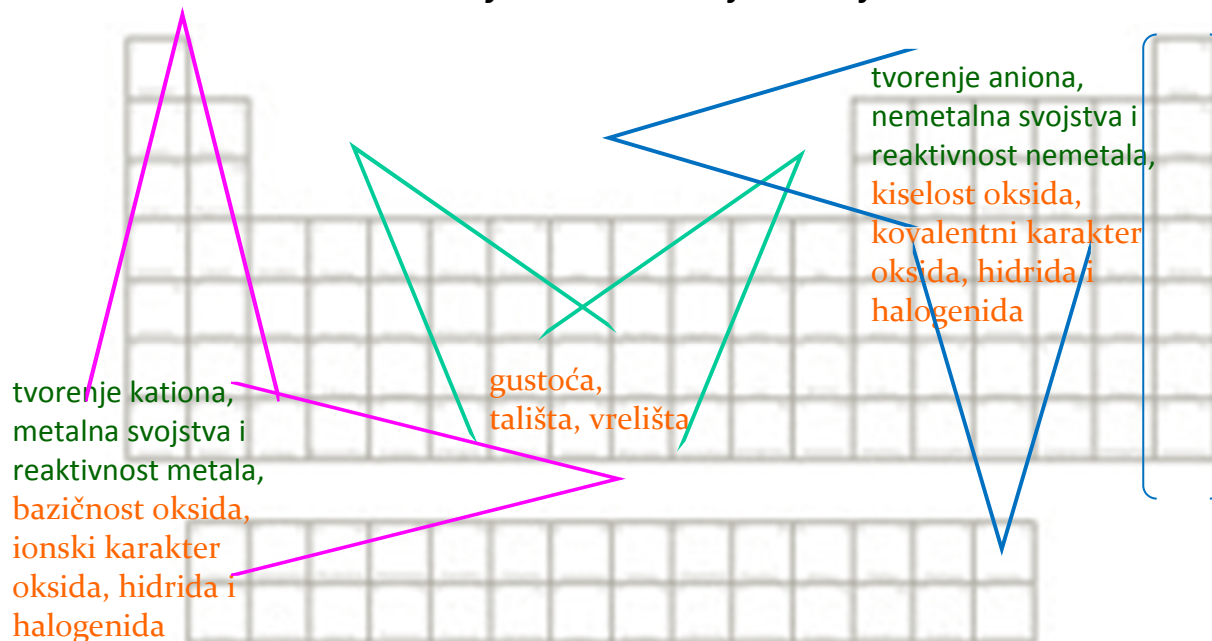
E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}	E_{i4}	E_{i5}	E_{i6}
11	24	48	64	392	490

- a. B
 - b. C
 - c. N
 - d. O
 - e. F
5. Kojim su redom atomi P, S, As ispravno poredani prema rastućem polumjeru?
- a. P, S, As
 - b. As, S, P
 - c. S, P, As
 - d. P, As, S
6. Koji od navedenih atoma ima najveći atomski polumjer?
- a. Li
 - b. K
 - c. As
 - d. Br
7. Koji je točni redoslijed kad se atomi Li, Be, B, Na poredaju po porastu atomskog polumjera?
- a. Li, Be, B, Na
 - b. Li, Na, B, Be
 - c. Na, Li, Be, B
 - d. B, Be, Li, Na

Rješenja:

- 1. C
- 2. A
- 3. B
- 4. B
- 5. C
- 6. B
- 7. D

1.9. Periodičnost fizikalnih i kemijskih svojstava



(f– elemente ignoriramo, plemenite plinove ignoriramo za kemijska svojstva, vodik je poseban slučaj)

Znakovi se trebaju shvatiti kao "crescendo" i "decrescendo" u glazbi odnosno "manje" i "veće" u matematici – gdje je vrh, u tom smjeru je to svojstvo najmanje, a gdje je otvoreni kraj, u tom smjeru je najveće.

Sva ta svojstva proizlaze iz osnovnih svojstava atoma (polumjera i elektronegativnosti), koja proizlaze iz broja elementarnih čestica i elektronske konfiguracije.

☑ Zadatak: Oksid kojeg od navedenih elemenata je najviše ionski?

- a. Al
- b. B
- c. C
- d. Si

Rješenje: a

1.10. Izoelektronske jedinke i njihova veličina

Izoelektronske jedinke (čestice, vrste) su jedinke koje imaju isti broj elektrona (NE u jezgri ☺ nego u elektronskom omotaču):

- atomi – neutralni (broj elektrona = broj protona)
- kationi – pozitivno nabijeni ioni (broj elektrona < broj protona) X^{n+}
- anioni – negativno nabijeni ioni (broj elektrona > broj protona) X^{n-}

Najčešće je atom plemenitog plina (najstabilnija elektronska konfiguracija, popunjena vanjska (valentna) ljuska) izoelektronski s nekoliko aniona i kationa (nastalih iz atoma koji se

nalaze do tri mjesta ispred odnosno iza njega u periodnom sustavu – uvijek gledati u periodni sustav elemenata kad se rješavaju zadaci s izoelektronskim jedinkama!)

Kationi su uvijek **manji** (i to znatno manji) od izoelektronskih atoma (protoni iz jezgre jače privlače manji broj elektrona), što je veći nabojni broj kationa, to mu je polumjer manji.

Anioni su uvijek **veći** (i to znatno veći) od izoelektronskih atoma (protoni iz jezgre slabije privlače veći broj elektrona), što je veći nabojni broj aniona, to mu je polumjer veći.

Dakle generalno, što više elektrona (osobito u odnosu na broj protona), to je jedinka veća!

Izoelektronske mogu biti i jedinke koje se sastoje od više atoma (molekule i višeatomni ioni) – gleda se zbroj elektrona atoma od kojih se jedinka sastoji minus nabojni broj (uzimajući u obzir predznak nabojnog broja!); njihove odnose veličina teže je predvidjeti, ali uglavnom vrijedi isto pravilo (ali razlike su puno manje značajne jer je dodatni pozitivni ili negativni naboj raspršen po puno većem prostoru). Takve izoelektronske jedinke uvijek imaju isti prostorni oblik (☞ npr. BH_4^- , CH_4 i NH_4^+ imaju oblik tetraedra), a isti oblik imaju i jedinke koje su izoelektronske samo po elektronima valentne ljuske (☞ npr. O_3 i SO_2).

☒ Sol koja sadrži katione alkalijskog metala četvrte periode i njima izoelektronske anione je:

A. KCl; B. NaF; C. NaCl; D. CaCl_2

Rješenje: A

☒ Zadaci

1. Prekriži česticu koja nije izoelektronska s ostalima, a izoelektronske čestice poredaj po veličini od najmanje prema najvećoj: Ar, Ca^{2+} , Cl^- , K^+ , P^{3-} , S^{2-} , Sc^{3+} , Zn^{2+} .

2. Koje su od navedenih čestica izoelektronske: a) O^- ☐ F; b) Fe^{2+} ☐ K; c) S^- ☐ Br; d) Mg^+ ☐ Na ? Stavi znak nejednakosti (< ili >) u kvadratić između njih (i samo između njih) da označiš odnos veličina njihovih polumjera.

3. Koja od navedenih čestica je izoelektronska s NO_2^+ ? a) N_2O ; b) NO_2^- ; c) NH_2^- ; d) SO_2

4. Poveži molekule s izoelektronskim ionima.

a) CH_4	<input type="checkbox"/> $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$
b) C_2H_6	<input type="checkbox"/> $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
c) CO_2	<input type="checkbox"/> NH_4^+
d) N_2O_4	<input type="checkbox"/> C_2^{2-}
e) N_2	<input type="checkbox"/> NO_2^+

Rješenja

1. Zn^{2+} ; Sc^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Ar , Cl^- , S^{2-} , P^{3-}

2. a) $\text{O}^- \supset \text{F}$; d) $\text{Mg}^+ \supset \text{Na}$

3. a

4. b, d, a, e, c

1.11. Vrste kemijskih veza

Osnovne vrste kemijskih veza su: ionska, kovalentna i metalna veza.

Kovalentna veza je veza koja nastaje dijeljenjem elektronskog para među dva atoma (bez obzira kojem su atomu „originalno pripadali“ – najčešće svakom po jedan – elektroni pripadaju oba povezana atoma istovremeno). Može biti jednostruka (jedan podijeljeni elektronski par) ili višestruka (dvostruka ili trostruka \rightarrow 2 ili 3 podijeljena elektronska para između ista dva atoma).

Kovalentna veza može biti nepolarna (posve nepolarna veza je samo među istovrsnim atomima, ali i veze među atomima koji se malo razlikuju po elektronegativnosti imaju svojstva nepolarnih veza, \leftrightarrow npr. C–H) i polarna (među atomima koji se više razlikuju po elektronegativnosti).

polarna veza \neq polarna molekula!

Polarne molekule su one koje imaju polarne veze koje nisu centralno simetrično raspoređene (ne "poništavaju" se naboji) – \leftrightarrow npr. CH_3Cl je polarna molekula, a polarna bi bila i CBrClFI , ali CCl_4 nije iako sadrži 4 polarne C–Cl veze jer su one u prostoru simetrično raspoređene (tetraedar), CO je polarna molekula a CO_2 nije; H_2O i NH_3 su polarne jer su oko središnjeg atoma osim atoma vodika raspoređeni i slobodni elektronski parovi pa raspored nije simetričan (a analogno tome i SO_2 , ali XeF_4 je nepolarna jer je u njoj raspored atoma simetričan unatoč nepodijeljenim elektronskim parovima...). Sve dvoatomne molekule osim onih elementarnih tvari su očito polarne.

Polarna veza može se prikazati kao vektor–strelica (u smjeru te veze u prostoru, orijentacije od elektronegativnijeg prema manje elektronegativnom atomu ili obrnuto, samo je bitno da se uvijek uzima isto, i duljine proporcionalne duljini veze). Tako se najjednostavnije i najpouzdanije može odrediti polarnost molekule – molekula je nepolarna ako je zbroj svih takvih vektora u njoj 0 tj. ako se njihovim slaganjem (početak jednog na kraj prethodnog) u

3D prostoru (bez rotacije vektora) na kraju opet dođe u početnu točku („međusobno se poništavaju“), a inače je polarna.

kovalentni spoj = spoj koji sadrži samo kovalentne veze

ionski spoj \neq spoj koji sadrži samo ionske veze!

– višeatomni ioni (NH_4^+ , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CH_3COO^- ...) **unutar sebe** su povezani kovalentnim vezama, a **s drugim ionima** ionskom vezom – npr. NH_4ClO_4 se sastoji od NH_4^+ i ClO_4^- iona te jedna formulska jedinka sadrži jednu ionsku i 11 kovalentnih veza (4 N–H, 3 Cl=O (dvostruku vezu obično brojimo kao dvije veze) i 1 Cl–O)

Ionska veza je ona u kojoj elektron(i) u potpunosti prelazi s jednog atoma na drugi, pri čemu nastaju anioni i kationi. Ionsku vezu tvore atomi koji se međusobno jako razlikuju po elektronegativnosti (tipično metal–nemetal međusobno jako udaljeni u periodnom sustavu), a kovalentnu istovrsni atomi i atomi koji se međusobno manje razlikuju po elektronegativnosti (tipično dva nemetala ili nemetal–elektronegativni metal). **Granica između ionskih i kovalentnih spojeva nije čvrsta** (što je razlika elektronegativnosti veća spoj je više ionski, potpuno kovalentne su samo molekule elementarnih tvari, a potpuno ionski spojevi ne postoje), svrstavaju se po svojstvima, orijentacijskom približnom granicom može se smatrati razlika elektronegativnosti 1,9, ali ne smije se u nju previše pouzdati. **Metalna veza** je veza isključivo među atomima metala – istovrsnim ili raznovrsnim (legure). Može se opisati tako što su (**vanjski, valentni**) elektroni delokalizirani – slobodno se kreću po cijelom komadu (kristalu) metala (**zato metali dobro vode električnu struju, koja je usmjereno kretanje tih elektrona, dok se bez protoka električne struje kreću nasumično**).

Najvažnije razlike u svojstvima većine spojeva:

	kovalentni spojevi	ionski spojevi	metali
tališta (i vrelišta)	niska	visoka	velik raspon, uglavnom viša nego kovalentni a niža nego ionski
električna vodljivost	slaba	dobra u talinama i vodenim otopinama	dobra
topljivost u vodi (i polarnim otapalima)	slaba za molekule koje nisu jako polarne	uglavnom dobra	nikakva (kemijska reakcija ≠ otapanje)
topljivost u nepolarnim otapalima (npr. kloroform)	uglavnom dobra	uglavnom slaba	nikakva (kemijska reakcija ≠ otapanje)

Jakost ionske veze može se predvidjeti po formuli

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

(Coulombov zakon za elektrostatsku silu) gdje je k konstanta proporcionalnosti, q_1 i q_2 naboji iona a r minimalni razmak među njima (zbroj njihovih polumjera), dakle ionska veza je jača među manjim ionima većeg naboja (☞ npr. jača je u MgO nego u NaCl, u NaCl nego u KI... **utjecaj naboja je značajniji nego utjecaj polumjera**) – što je ionska veza jača, to su tališta spojeva viša.

Jakost kovalentne veze: također su kraće veze (manji zbroj polumjera) jače; trostruke veze su jače (i kraće) od dvostrukih, a dvostruke od jednostrukih (**ali dvostruka veza nije dvostruko niti trostruka trostruko jača od jednostruke između istih atoma, nego nešto manje**).

Tališta i vrelišta kovalentnih spojeva NE ovise o jakosti kovalentne veze nego o jakosti međumolekulskih privlačenja (koja ovise o polarnosti) i masi molekula – viša tališta i vrelišta imaju polarniji spojevi i spojevi veće molarne mase.

Kovalentna veza je usmjerena u prostoru, a ionska i metalna nisu.

ionski kristali = kristali ionskih spojeva

kovalentni kristali ≠ kristali kovalentnih spojeva

U kovalentnim kristalima vrlo je velik broj atoma međusobno povezan kovalentnim vezama, što uzrokuje svojstva kao što su vrlo velika tvrdoća i visoka tališta. Primjeri kovalentnih kristala su malobrojni, najpoznatiji je ☞ **dijamant (i grafit se najčešće tu ubraja, ali nije tipičan kovalentni kristal jer ima slojeve slobodnih elektrona (kao u metalima, zato dobro vodi električnu struju) među slojevima kovalentno vezanih atoma) te kvarc (SiO₂).**

Kristali većine kovalentnih spojeva (i plemenitih plinova, premda su oni pojedinačni atomi, a ne molekule) nazivaju se **molekulski** i na okupu ih drže međumolekulska privlačenja (molekule nisu **međusobno** povezane kovalentnim vezama!). Njihova su karakteristična svojstva mala tvrdoća i niska tališta (često sublimiraju, 👁 npr. jod)

Svojstva spojeva prema vrstama **kristala**:

	kovalentni	molekulski	ionski	metali
tališta (i vrelišta)	vrlo visoka	niska	visoka	velik raspon, uglavnom viša nego kovalentni a niža nego ionski
tvrdoća	vrlo velika	mala	obično velika	obično velika
električna vodljivost	u pravilu slaba	slaba	dobra u talinama i vodenim otopinama	dobra
topljivost u vodi (i polarnim otapalima)	nikakva (kemijska reakcija ≠ otapanje)	slaba za molekule koje nisu jako polarne	uglavnom dobra	nikakva (kemijska reakcija ≠ otapanje)
topljivost u nepolarnim otapalima (npr. kloroform)	nikakva (kemijska reakcija ≠ otapanje)	uglavnom dobra	uglavnom slaba	nikakva (kemijska reakcija ≠ otapanje)
kemijska reaktivnost	vrlo slaba	uglavnom jaka	velik raspon	velik raspon

☒ Zadaci

1. U kojem su nizu čestica sve veze unutar njih kovalentne?

- A. BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3
- B. NH_4Br , N_2H_4 , HBr
- C. I_2 , H_2S , NaI
- D. Al , O_3 , As_4

2. Veza između kojeg od navedenih parova atoma ima najizraženiji ionski karakter?

- A. Al-As
- B. Al-N
- C. Al-Se
- D. Al-O

3. Koja od navedenih dvoatomnih molekula sadrži najkraću vezu?
- A. N_2
 - B. O_2
 - C. F_2
 - D. S_2
4. Koja od navedenih čestica sadrži samo kovalentne veze?
- A. H_2SO_4
 - B. NH_4NO_3
 - C. NaOCl
 - D. K_2CrO_4
5. Koji je točan redoslijed kad se molekule N_2 , O_2 , F_2 poredaju po porastu jačine veze?
- A. N_2 , O_2 , F_2
 - B. N_2 , F_2 , O_2
 - C. O_2 , N_2 , F_2
 - D. F_2 , O_2 , N_2
6. Sve navedeno su osobine većine ionskih tvari u čvrstom stanju OSIM:
- A. visoka električna vodljivost
 - B. visoko talište
 - C. topljivost u vodi
 - D. netopljivost u organskim otapalima

Rješenja

- 1. A
- 2. D
- 3. A
- 4. A
- 5. D
- 6. A

1.12. Međumolekulske interakcije

Osnovne vrste međumolekulskih (dakle među nenabijenim česticama) interakcija (nisu prave veze! jer su mnogo slabije i privremenije): vodikova veza, van der Waalsove sile, Londonove sile.

Vodikova veza najjače je međumolekulsko privlačenje, između atoma vodika vezanog uz jako elektronegativni atom (F, O ili N) i drugog jako elektronegativnog atoma (F, O ili N) koji ima nevezni elektronski par. Vodikovom vezom povezuju se istovrsne (npr. H_2O , NH_3 , HF zato imaju viša vrelišta nego što bi se očekivalo prema analognim H_2S , PH_3 , HCl ; po dvije molekule karboksilnih kiselina međusobno se povezuju u dimere) ili raznovrsne molekule (npr. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ zbog čega se etanol jako dobro miješa s vodom, $\text{NH}_3\dots\text{H}_2\text{O}$ zbog čega je amonijak jako topljiv u vodi...) ili različiti dijelovi iste molekule (prvenstveno duže organske molekule s više funkcionalnih skupina, kao što su proteini; parovi nukleotida u DNA međusobno su povezani vodikovim vezama). Službeno se označava s tri točkice ... (i sva 3 atoma koji u njoj sudjeluju – elektronegativni atom – vodik – elektronegativni atom – u pravilu trebaju biti na istom pravcu), ali prihvatljivo je i bilo kako s točkicama ili isprekidanim crticama.

Van der Waalsove sile su nevezne interakcije među nenabijenim česticama slabije od vodikovih veza, prvenstveno se misli na privlačenja među polarnim molekulama (dipol–dipol interakcije).

Londonove sile (trenutačni dipol–inducirani dipol interakcije, disperzijske interakcije) podvrsta su van der Waalsovih sila: vrlo slaba privlačenja među nepolarnim molekulama (i atomima plemenitih plinova). Kad ih ne bi bilo, elementarni nemetali i nepolarne molekulske tvari mogli bi biti samo u plinovitom stanju.

1.13. Utjecaj temperature na kemijske veze i međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije porastom temperature slabe jer se molekule sve brže kreću (temperatura je mjera za kinetičku energiju čestica, o kojoj izravno ovisi njihova brzina) te su si međusobno udaljenije (termičko širenje) i stoga slabije djeluju jedna na drugu. Kemijske veze također pri višim temperaturama sve lakše pucaju jer čestice dobivaju sve više energije za njihovo prekidanje.

1.14. *Lewisova simbolika*


Lewisova simbolika uobičajeni je način prikazivanja kemijskih elemenata i spojeva (atomi, veze, nevezni vanjski elektroni) na papiru.


Simbol elementa (iz periodnog sustava) znači jezgru atoma i unutrašnje elektrone (sve osim valentnih elektrona, što su u pravilu elektroni vanjske ljuske).

Točkice znače nevezne (nepodijeljene) elektrone vanjske ljuske – jedna točka . pojedinačni elektron, a dvije : elektronski par.

Crtice znače vezne elektrone: jedna crtica – jednostruku vezu, dvije crtice = dvostruku, a tri ≡ trostruku.

1.15. *Pravilo okteta i odstupanja*

„Pravilo okteta“: atomi najčešće tvoreći bilo ione bilo kovalentne veze teže imati 8 valentnih elektrona (nepodijeljeni + podijeljeni) što se naziva oktet (osim prva 3 – H, He, Li koji teže imati 2 = dublet) jer tako imaju posve popunjenu valentnu ljusku ("elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog plina") što je energetski najpogodnije (najstabilnije).  Vidi Elektronska konfiguracija.

Svi drugi slučajevi odstupanja su od pravila okteta, najčešća su:  Be u kovalentnim spojevima teži imati 4 elektrona (npr. u BeCl_2), B teži imati 6 elektrona (npr. u BCl_3), N može imati neparan broj valentnih elektrona (npr. u NO ih ima 7). Elementi 2. periode ne mogu⁵ odstupati prema većem broju od 8 tj. "imati prošireni oktet" („premali su da bi se oko njih naguralo toliko drugih atoma“, **točnije za tzv. prošireni oktet elektroni moraju ući u d -orbitale neke od već postojećih ljusaka, a najmanje (s najnižom energijom) d -orbitale su $3d$), nemetali (i neki prijelazni metali) 3. i kasnijih perioda u kovalentnim vezama mogu imati 10 ili 12 elektrona, npr. P u PCl_5 , S u SF_6 ...**

1.16. *VSEPR teorija*

Raspored kovalentno vezanih atoma u prostoru opisuje se pomoću VSEPR teorije (**teorija odbijanja elektronskih parova valentne ljuske**).

Osnovni raspored u prostoru ovisi o tome koliko je "stvari" vezano uz središnji atom (pri čemu je jedna "stvar" jedan atom (bez obzira je li veza jednostruka ili višestruka) ili jedan elektronski par ili jedan nespareni elektron) – "stvari" se raspoređuju tako da budu što

⁵ u uobičajenim spojevima (pronađeno je tek nekoliko vrlo neobičnih iznimaka)

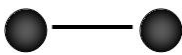
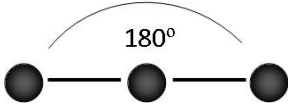
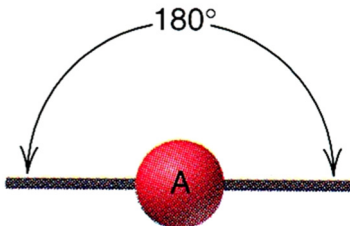
udaljenije jedna od druge – zgodno je zamisliti kako bi se rasporedio takav broj jednakih balona zavezanih skupa, ako zanemarimo gravitaciju:

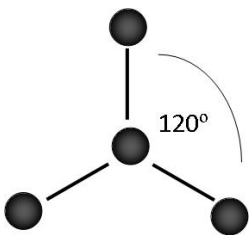
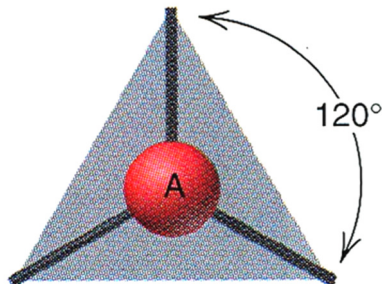
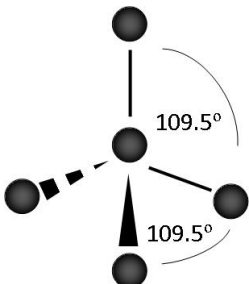
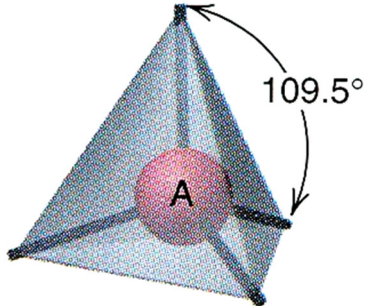
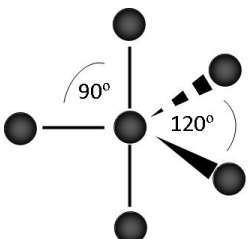
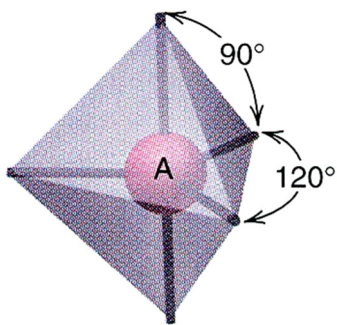
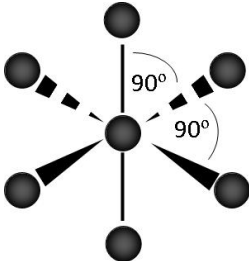
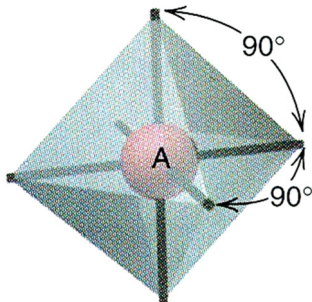


Također preporučam učenje o prostornim strukturama pratiti izradom modela molekula, najjednostavnije od plastelina i čačkalica.

Kemijske veze u prostornim formulama crtaju se:

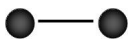



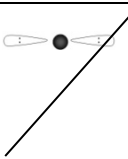
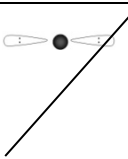
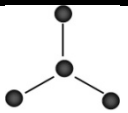
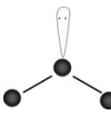
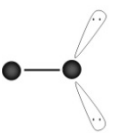
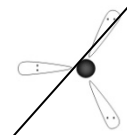
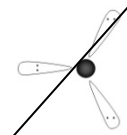
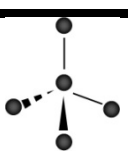
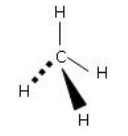
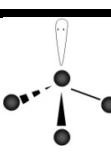
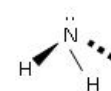
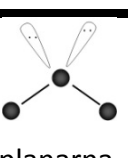
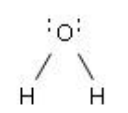
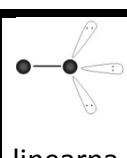
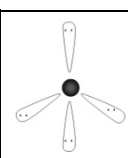
- ■ — iza ravnine papira
- ▶ ispred ravnine papira
- u ravnini papira

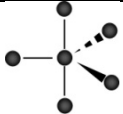
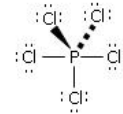
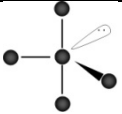
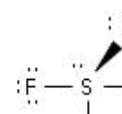
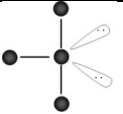
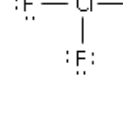
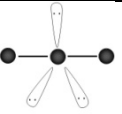

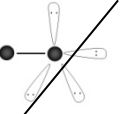
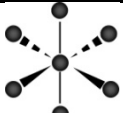
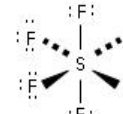
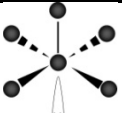
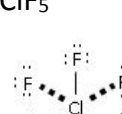
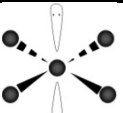
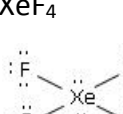
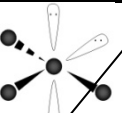
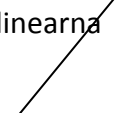
broj "stvari"	prostorni oblik	
1	linearna 	
2	linearna 	



3	planarna 	
4	tetraedar 	
5	trostrana bipiramida 	
6	oktaedar 	

Ako je jedna ili više "stvari" elektronski par (ili nesporeni elektron), za oblik koji u prostoru zauzimaju ostale "stvari" (atomi) postoji određen naziv, pa se svi mogući rasporedi oko jednog središnjeg atoma mogu prikazati (najbitnije strukture su uokvirene, a one koje nemaju praktično značenje precrtane, dani su jednostavni primjeri za sve za koje postoje –

nastojte ne učiti strukture napamet nego razumjeti kako ti rasporedi nastaju iz gore navedenih osnovnih rasporeda zamjenom nekih atoma elektronskim parovima) 👁 :

broj "stvari"	od toga el. parova (ili nesparenih elektrona)	0	1	2	3	4
1		 linearna H_2 $H-H$	 He He:			
2		 linearna $BeCl_2$ $:\ddot{Cl}-Be-\ddot{Cl}:$	 linearna $-CN$ $-C\equiv N:$	  		
3		 planarna BCl_3 $:\ddot{Cl}-B-\ddot{Cl}:$ $:\ddot{Cl}:$	 planarna kutna SO_2 $:\ddot{O}=S=\ddot{O}:$	 linearna NO $\ddot{N}=\ddot{O}$	  	
4		 tetraedar CH_4 	 trostrana piramida NH_3 	 planarna kutna H_2O 	 linearna HCl $H-\ddot{Cl}:$	 Ar $:\ddot{Ar}:$

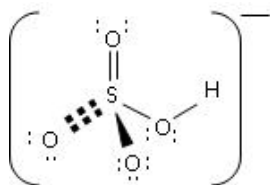
broj "stvari"	od toga el. parova (ili nesparenih elektrona)	0	1	2	3	4
5		 trostrana bipiramida PCl_5 	 oblik ljuljačke SF_4 	 T-oblik ClF_3 	 linearna XeF_2 	 linearna
6		 oktaedar SF_6 	 kvadratna piramida ClF_5 	 planarna kvadratna XeF_4 	 T-oblik	 linearna

VSEPR teorija kaže da se međusobno najjače odbijaju slobodni elektronski parovi, a najslabije vezni elektronski parovi. Zbog toga se nevezni elektroni (slobodni elektronski parovi i nespareni elektroni) najprije smještaju u položaje međusobno što udaljenije i što udaljenije od ostalih "stvari" (vidi  npr. planarni kvadratni oblik). Iz istog razloga su kutevi među neveznim elektronima te između neveznog elektrona i vezanog atoma malo veći od onih danih u prvoj tablici, a kao posljedica toga su kutevi među atomima vezanim uz atom koji ima i nevezne elektrone malo manji od onih danih u prvoj tablici. Točne kuteve nije moguće samim time jednostavno predvidjeti, ali  npr. za molekule koje potječu iz tetraedra oni su približno (ne treba znati brojke, nego poredak i uočiti da te razlike nisu osobito velike, ali za mnoge svrhe ni zanemarive):

Odrediti koliko je "stvari" oko svakog atoma i koliko je od toga veza a koliko neveznih (parova) elektrona (osim za vodik jer za njega postoji samo jedna mogućnost), i prema tome odrediti prostorni raspored:

- S okružuju 4 veze → tetraedar
- lijevi O dvije veze i dva nevezna para → kao u molekuli vode, planarna kutna
- ostali O imaju po jednu vezu i dva ili tri nevezna para – ako je samo jedna veza, raspored može biti samo linearan

... i što jasnije ga nacrtati raznim vrstama crtica



1.18. Vrste kemijskih formula i izomeri (u organskoj kemiji)

Empirijska formula pokazuje najmanji (cjelobrojni) međusobni omjer atoma u nekom kemijskom spoju – ne može se "skratiti" (podijeliti broj svake vrste atoma u formuli istim brojem tako da nakon toga broj svake vrste atoma u formuli još bude cijeli).

Molekulska formula pokazuje broj atoma međusobno povezanih u molekulu – ponekad se može "skratiti" u empirijsku formulu.

Formule ionskih spojeva su empirijske (jer su po definiciji formulske jedinice najmanji cjelobrojni omjeri brojnosti različitih atoma u kristalima) (uz rijetke iznimke, najčešće one koje sadrže ione čija molekulska formula nije jednaka empirijskoj, ☹ kao što su peroksidi, jer oni sadrže O_2^{2-} ion, npr. Na_2O_2 ; te neke kojima anion i kation sadrže bar neki isti atom, npr. empirijska formula NH_4NO_2 je NH_2O). Empirijska formula razlikuje se od molekulske najčešće kod organskih tvari (zbog svojstva ugljika da se povezuje u vrlo raznolike, često dugačke lance), ali i kod nekih anorganskih molekula (☹ npr. fosforov(V) oksid ima molekulsku formulu P_4O_{10} a empirijsku P_2O_5 , vodikov peroksid ima molekulsku formulu H_2O_2 a empirijsku HO , hidrazin ima molekulsku formulu N_2H_4 a empirijsku NH_2).

Više molekulskih formula može biti ekvivalentno jednoj empirijskoj formuli – ☹ npr. empirijsku formulu CH_2O imaju spojevi molekulske formule CH_2O , $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$...

Sažeta (kondenzirana) strukturna formula pokazuje raspored atoma u molekuli, ali tako da ne prikaže one veze koje se po pravilima vezivanja podrazumijevaju (jednostruke) i da se (ako je ikako moguće) može napisati u jednom redu.

Strukturna formula pokazuje raspored atoma u molekuli tako da pokaže sve atome i sve veze među njima, ali kao da je molekula u ravnini papira (dvodimenzionalna), ne vodeći računa o prostornom rasporedu veza oko svakog atoma.

Lewisova strukturna formula je strukturna formula koja osim veza pokazuje i nevezne parove valentnih elektrona (i pojedinačne valentne elektrone ako ih ima) – u pravilu ako se traži napisati strukturnu formulu ne škodi napisati Lewisovu strukturnu formulu (naravno točno).

Najvažnije pravilo za pisanje strukturnih formula organskih spojeva: UGLJIK JE

ČETVEROVALENTAN – IZ SVAKOG ATOMA UGLJIKA MORAJU VODITI 4 CRTICE! NE 3 (naravno ako nema naboj ni nevezne elektrone...) I OSOBITO NIKAKO NE 5 (🎲 ugljik kao i ostali elementi 2. periode ne može imati prošireni oktet⁷, vidi Pravilo okteta i odstupanja).

Formula s veznim crticama koristi se za brži i pregledniji prikaz većih organskih molekula.

Atomi ugljika su na krajevima crtica i uglovima među njima. Jednostruke crtice su jednostruke veze, dvostruke crtice dvostruke veze, trostruke crtice trostruke veze, kao i u ostalim strukturnim formulama. Podrazumijeva se da je za svaki atom ugljika vezano onoliko atoma vodika koliko nedostaje da bi ugljik bio četverovalentan (ali atomi vodika vezani uz ostale atome se crtaju!), a svi atomi koji nisu ugljik ni vodik vezan za ugljik prikazuju se svojim simbolima kao u strukturnoj ili Lewisovoj strukturnoj formuli.

Prostorna formula prikazuje prostorni raspored atoma u tri dimenzije

—— veza između atoma koji bi se nalazili u ravnini papira

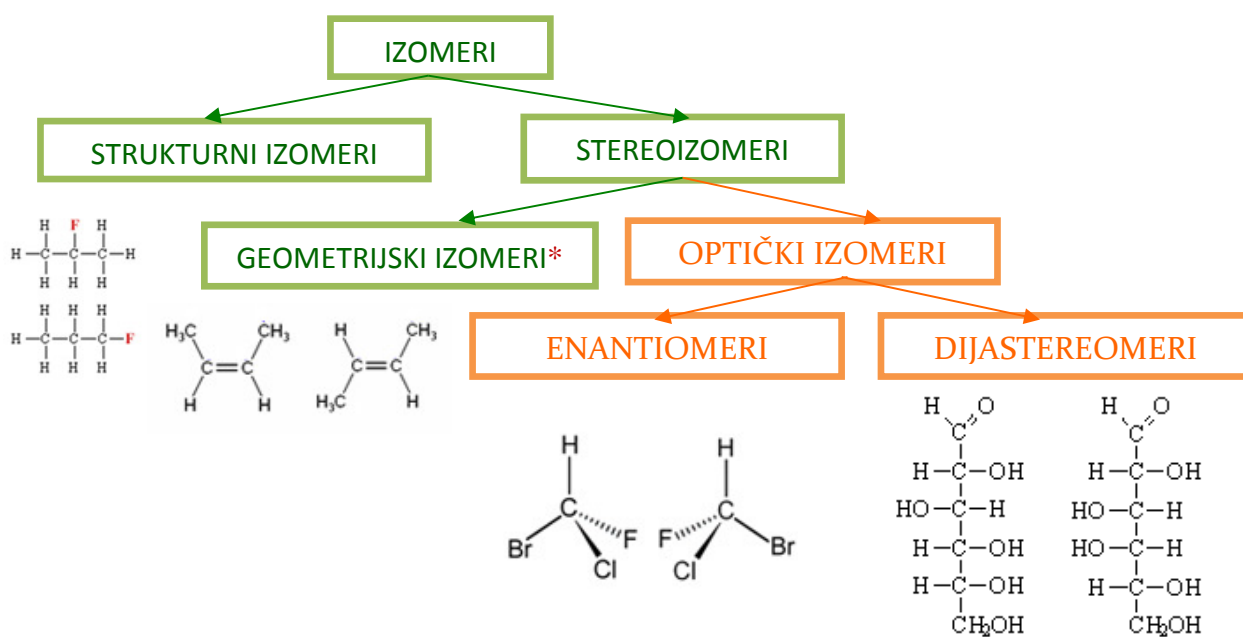
..... veza prema atomu koji bi se nalazio iza papira

◀ veza prema atomu koji bi se nalazio ispred papira

⁷ U svim normalnim spojevima kakve ćete vidati.

👁 Primjeri:

empirijska	molekulska	sažeta strukturna	strukturna	Lewisova strukturna	veznim crticama	prostorno
CHO	C ₂ H ₂ O ₂	CHOCHO				 (planarna molekula)
CHCl	C ₂ H ₂ Cl ₂	CH ₂ =CCl ₂ CHCl=CHCl (strukturni izomeri)	 (geometrijski izomeri)			 (planarne molekule)
CH ₂	C ₃ H ₆	H ₂ C=CHCH ₃ (strukturni izomeri)				



*geometrijski izomeri također spadaju u diastereomere

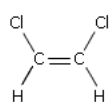
Strukturni izomeri imaju istu molekulsku, a različitu strukturnu formulu (isti broj različitih atoma u molekuli, a različit raspored atoma i veza). Imaju različita fizikalna i kemijska svojstva (mogu pripadati i posve različitim vrstama spojeva).

☞ npr. $\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$ (dimetil-eter) i $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol);

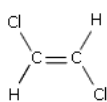
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2$ (but-1-en) i $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_3$ (but-2-en)

Stereoizomeri imaju istu molekulsku i (sažetu) strukturnu formulu, a različit prostorni raspored atoma (prostornu formulu)

Geometrijski izomeri – *cis/trans* ili *Z/E* – različite skupine (ili skupine različitog prioriteta) nalaze se na istoj ili na različitim stranama dvostruke veze



cis-1,2-dikloreten

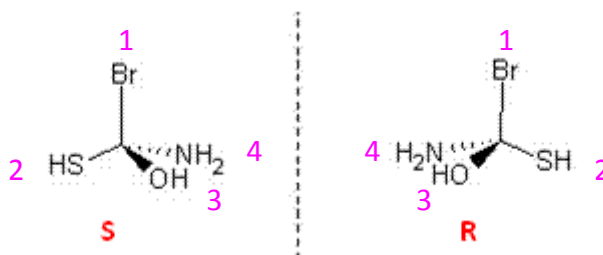


trans-1,2-dikloreten

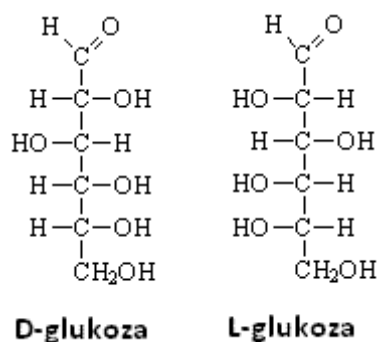
(za *Z* i *E* vidi dolje CIP-pravila)

Optički izomeri – 4 različite skupine su vezane uz 1 atom ugljika različitim redoslijedom, tako da se nikakvim okretanjem molekule ne mogu preklopiti – na svakom atomu ugljika za koji su vezane 4 različite skupine (= asimetrično supstituirani ugljikov atom = kiralni C atom = kiralni centar = kiralno središte) može se odrediti apsolutna konfiguracija: *R* ili *S* pomoću ☞ CIP-pravila

Enantiomeri – optički izomeri koji se odnose kao predmet i zrcalna slika – na svakom kiralnom C jedan ima suprotnu konfiguraciju nego drugi na odgovarajućem kiralnom C (ako je u jednom *S* u drugom je *R* i obrnuto)

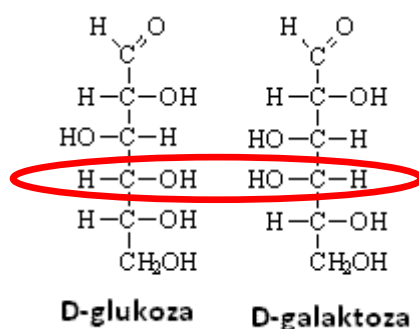


(kao što vidite 4. prioritet ne mora biti H, premda najčešće jest)



(D i L je drukčiji tip oznaka koji se koristi u biokemiji (nije apsolutna nego relativna konfiguracija), prvenstveno za šećere i aminokiseline → ovako prikazan, D šećer ima OH skupinu najdalju od aldehidne ili ketonske skupine desno, a L lijevo; ovakav način prikazivanja naziva se Fischerova projekcijska formula)

Dijastereomeri – optički izomeri koji se ne odnose kao predmet i zrcalna slika – mogući samo ako u molekuli postoje najmanje 2 kiralna C – imaju suprotnu konfiguraciju najmanje na jednom kiralnom C, ali također najmanje na jednom imaju istu

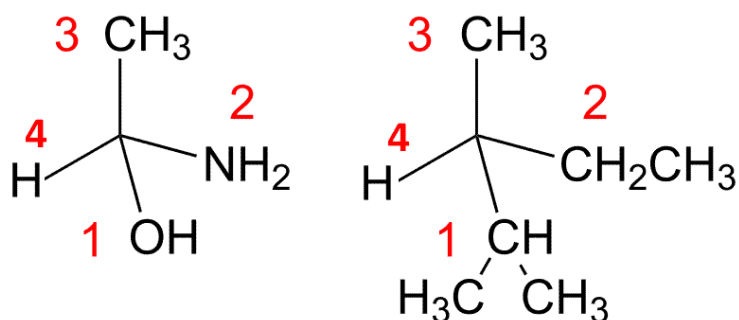


ako spoj ima n asimetrično supstituiranih ugljikovih atoma, optičkih izomera s tom strukturnom formulom ima 2^n , npr. za ovdje prikazanu lančastu formu glukoze/galaktoze/... ima ih $2^4 = 16$ (uključujući navedene, naravno)

CIP-pravila (prema ljudima koji su ih osmislili: Cahn, Ingold, Prelog) – određivanje Z/E odnosno R/S konfiguracija (geometrijskih i optičkih izomera) – prema prioritetima: veći prioritet (tj. manji redni broj prioriteta) = veća atomska masa **atoma direktno vezanog uz C** kojem se određuje konfiguracija – ako 2 direktno vezana atoma imaju jednaku, gledaju se sljedeći atomi vezani uz njih i tako koliko god treba dok se ne nađe na razliku; dvostruka ili trostruka veza računaju se kao dvije odnosno tri jednostruke

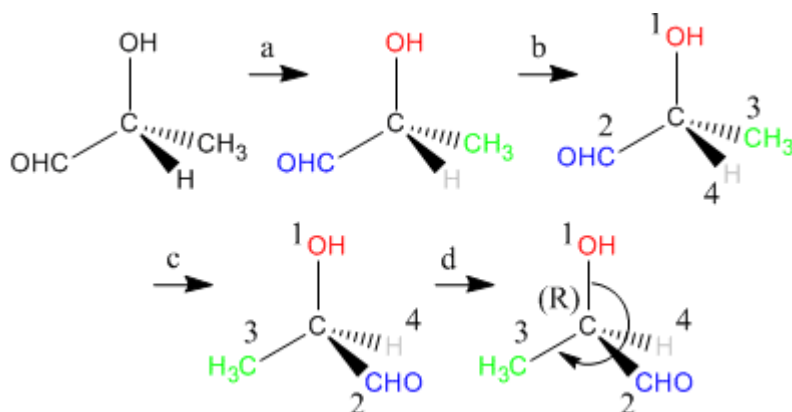
primjeri:

a) oko asimetrično supstituiranog C atoma (taj atom se obično ne piše nego se podrazumijeva da je na sjecištu crta, no ne bi smjelo biti greška ako se napiše) → ako brojimo u smjeru kazaljke na satu 1, 2, 3 naziva se *R*-konfiguracija (*lat. rectus*), a ako u suprotnom smjeru onda *S*-konfiguracija (*lat. sinister*)

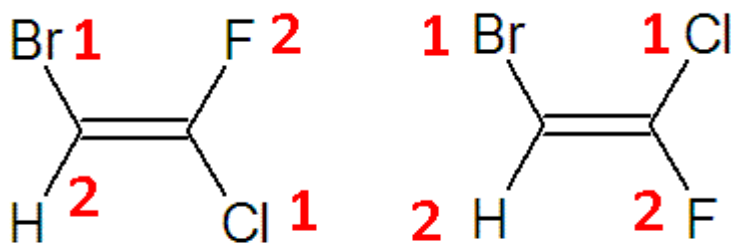


po koracima:

- prepoznati da se radi o asimetrično supstituiranom C (vezane 4 različite skupine)
- dodijeliti tim skupinama prioritete prema CIP pravilima
- rotirati molekulu tako da skupina zadnjeg prioriteta (broj 4) bude okrenuta "od tebe" (prema iza papira, na onoj vezi koja se prikazuje iscrtkanom formulom – izrada modela molekule može pomoći pri vježbanju)
- odrediti ide li 1, 2, 3 u smjeru kazaljke na satu (*R*) ili obrnuto (*S*)



b) oko dvostruke veze – među svake dvije skupine vezane uz isti C određuje se koja ima veći prioritet, a zatim ako se skupine istog prioriteta nalaze s iste strane (iznad ili ispod dvostruke veze) konfiguracija se zove *Z* (*njem. zusammen*), a ako su sa suprotnih strana zove se *E* (*njem. entgegen*) (*Z* je analogno *cis* a *E* *trans* – to "pravilo iste skupine" ovako je poopćeno u "pravilo isti prioriteti")



E-1-brom-2-fluor-2-kloreten

Z-1-brom-2-fluor-2-kloreten

Te oznake su uvedene dogovorno kako bi se razlikovali pojedini enantiomeri i diastereomeri, a to je potrebno jer se enantiomeri razlikuju po jednom fizikalnom svojstvu: zakretanju ravnine polarizirane svjetlosti (za koliki ju kut jedan zakreće u desno, za toliki ju drugi zakreće u lijevo, ali to desno–lijevo nema veze s *R*–*S*, a često ni si biokemijskim *D*–*L*; označava se malim slovima *d*- i *l*- ili (+)- i (–)- te po reakcijama s drugim takvim (kiralnim) molekulama, što je osobito važno za biokemijske reakcije (npr. enzimi su u pravilu molekule s puno kiralnih centara), a diastereomeri se često razlikuju i po drugim kemijskim i fizikalnim svojstvima.

Ako je potrebno napisati drugi enantiomer (npr. imamo *S* a hoćemo *R*) ili diastereomer, samo se zamijene dvije skupine na istom kiralnom C (za enantiomer se to napravi na svim kiralnim C, za diastereomer samo na nekom). U Fischerovoj projekcijskoj formuli na taj se jednostavni način mogu zamijeniti samo horizontalne skupine (lijeva i desna).

☑ Zadaci

- Koliko je mogućih izomera s molekulskom formulom C_5H_{12} ?
 - 1
 - 2
 - 3
 - 5
- Koliko različitih strukturnih izomera postoji za diklorpropan, $C_3H_6Cl_2$?
 - 4
 - 5
 - 6
 - ništa od navedenog
- Za sve navedene molekulске formule moguće je napisati stabilnu organsku strukturu, OSIM:
 - CH_2O

B. CH_2O_2

C. CH_3O

D. CH_4O

4. Koji od navedenih spojeva su izomeri?

1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

4) $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$

A. 1 i 3

B. 1 i 2

C. 2 i 3

D. 1 i 4

5. Izomer 1-butanola je:

A. 1-propanol

B. butanon

C. 1-klorobutan

D. dietil-eter

6. Koliko je mogućih izomera dibromobenzena ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$)?

A. 1

B. 2

C. 3

D. 4

7. Koliko različitih oblika (strukturnih i geometrijskih izomera) može imati spoj molekulske formule $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$?

A. 1

B. 2

C. 3

D. 4

E. 5

8. Koji od navedenih spojeva može postojati kao dva ili više geometrijskih izomera?

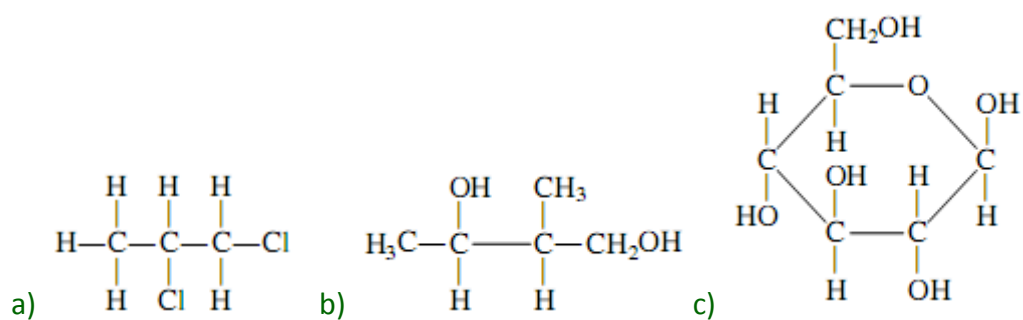
A. 1,1-dikloroetan

B. 1,1-dikloroeten

C. 1,2-dikloroetan

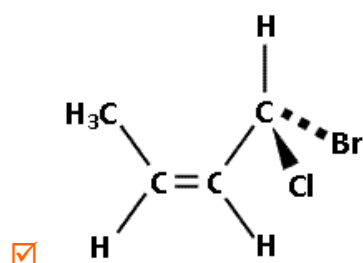
D. 1,2-dikloroeten

9. Koliko asimetrično supstituiranih atoma ugljika ima u svakom od sljedećih spojeva?

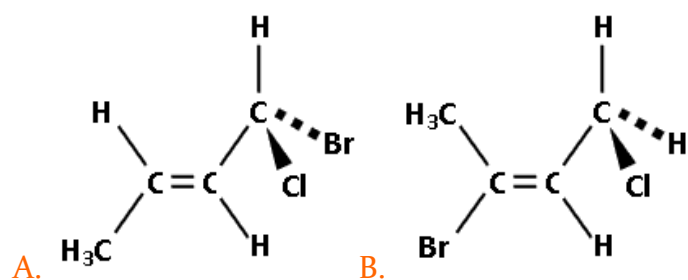


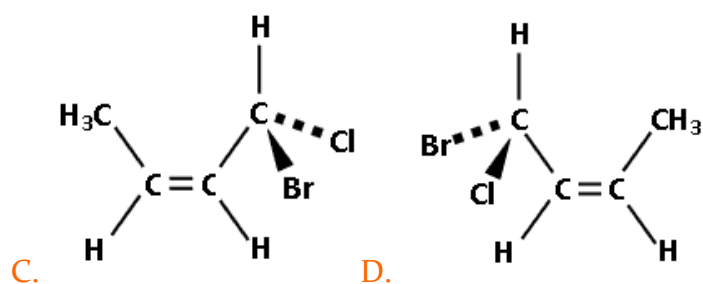
Rješenja

1. C
2. A
3. C
4. A
5. D
6. C
7. E
8. D
9. a) 1; b) 2; c) 5



Strukturni izomer spoja na slici je:



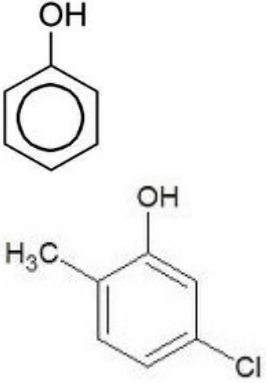


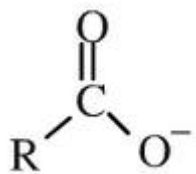
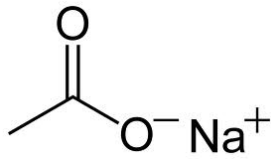
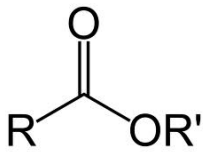
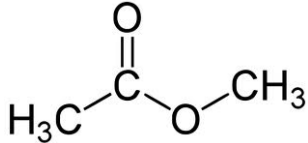
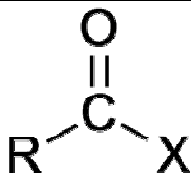
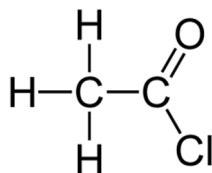
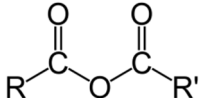
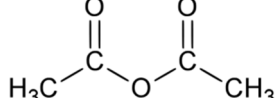
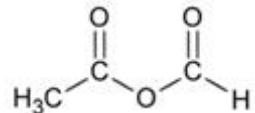
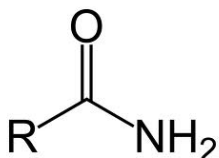
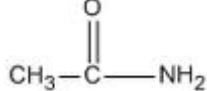
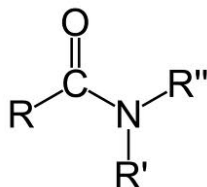
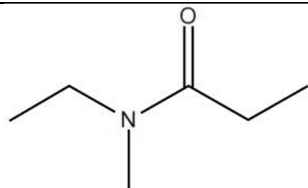
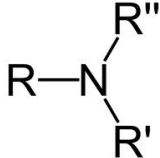
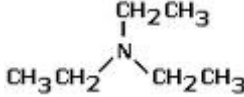
Rješenje: B

1.19. Najvažnije vrste organskih spojeva



naziv skupine	tvorba naziva spoja	opća formula/ karakteristična skupina	primjeri	
			sustavni naziv	formula
alkani	-an	C_nH_{2n+2}	propan	$CH_3CH_2CH_3$
cikloalkani**	ciklo...-an	$C_nH_{2n}^*$	ciklopropan	
alkeni	-en	$C_nH_{2n}^*$ 	propen	$CH_2=CHCH_3$
alkini	-in	$C_nH_{2n-2}^*$ $-C\equiv C-$	propin	$HCECCH_3$
areni (aromatski ugljikovodici)		sadrže benzenski prsten 	benzen	
			naftalen	
			antracen	
halogen- ugljikovodici odnosno organski halogenidi (npr. halogen- alkani)	fluor-, klor-, brom-, jod-	R-X, X = F, Cl, Br ili I (atomom halogenog elementa zamijenjen je atom vodika)	1-klorpropan	$CH_2ClCH_2CH_3$
			2-jodpropan	CH_3CHICH_3
			3-brompropin	$HCECCH_2Br$
			1,2-dikloretn	CH_2ClCH_2Cl
			1,1,1-tribrometan	CBr_3CH_3
			tetrafluormetan	CF_4
alkoholi	-ol	R-OH	etanol	CH_3CH_2OH

naziv skupine	tvorba naziva spoja	opća formula/ karakteristična skupina	primjeri	
			sustavni naziv	formula
			propan-2-ol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$
			etan-1,2-diol = glikol	HOCH ₂ CH ₂ OH
			propan-1,2,3-triol = glicerol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
fenoli	-fenol	sadrže alkoholnu OH skupinu direktno*** vezanu uz benzenski prsten	fenol 4-klor-1-metilfenol	
eteri	alkil-alkil-eter ili alkoksi-alkan	R-O-R'	dietil-eter (ili etoksietan)	$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} - \text{C} - & \text{C} - \text{O} - & \text{C} - & \text{C} - \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array}$
			etil-metil-eter ili metoksietan	$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} - \text{C} - & \text{C} - \text{O} - & \text{C} - \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} \end{array}$
aldehidi	-al	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	etanal♦	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\ & \\ \text{H} - \text{C} - & \text{C} - \text{H} \\ & \\ \text{H} & \end{array}$
ketoni	-on	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{R}' \end{array}$	propanon♦	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$
karboksilne kiseline	-anska kiselina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	etanska kiselina♦	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\ & \\ \text{H} - \text{C} - & \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ & \\ \text{H} & \end{array}$

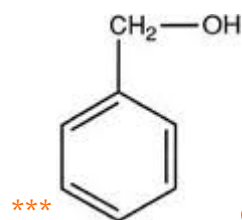
naziv skupine	tvorba naziva spoja	opća formula/ karakteristična skupina	primjeri	
			sustavni naziv	formula
solj karb. kiseline	-oat	sadrže karboksilatni anion 	natrijev etanoat♦	
esteri	alil-alkanoat (1. dio iz alkohola, 2. iz kiseline)		metil-etanoat♦	
kiselinski halogenidi	alkanoil-halogenid		etanoil-klorid♦	
anhidridi	anhidrid-ske kiseline		anhidrid etanske kiseline♦	
			anhidrid etanske i metanske kiseline	
amidi	-amid		etanamid♦	
		odnosno 	N,N-etil-metilpropanamid	
amini	-amin	R-NH₂ odnosno 	metilamin	CH₃NH₂
			triethylamin	

R = bilo kakav smisleni ostatak organskog spoja, R', R'' itd. mogu biti različiti ili isti

♦ za navedene spojeve češće su u upotrebi nesustavna imena, redom: acetaldehid, aceton, octena kiselina, natrijev acetat, metil-acetat, acetil-klorid, anhidrid octene kiseline ili acetanhidrid, acetilamid, ali vjerojatnije će vas tražiti napisati sustavna

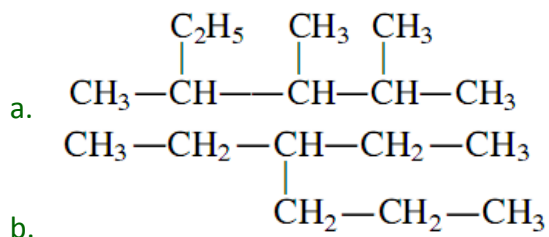
*određivanje broja dvostrukih ili trostrukih veza ili prstenova u spoju koji sadrži samo ugljik, vodik, kisik (kisik za ovo ništa ne znači) i halogene elemente: od broja atoma H u alkanu s tim brojem atoma C oduzeti (broj H + broj halogenih) u promatranom spoju, dobiveni broj podijeliti s 2 (jer za svaku dvostruku vezu ili prsten ima 2 H manje), tako dobiveni broj je broj dvostrukih veza, ili broj trostrukih veza*2 (svaka trostruka vrijedi kao dvije dvostruke), ili broj prstenova, ili bilo kakva kombinacija (broj dvostrukih veza + 2*broj trostrukih veza + broj prstenova) mora dati taj broj, npr. spoj molekulske formule $C_8H_8Cl_2O$ može imati 4 dvostruke veze ILI 2 trostruke ILI 4 prstena ILI 2 dvostruke i 1 trostruku ILI 2 dvostruke i 2 prstena ILI 2 prstena i 1 trostruku ILI 3 dvostruke i 1 prsten ILI 1 dvostruku, 1 trostruku i 1 prsten ILI ...

**može i cikloalkeni, ali prstenovi ciklalkina moraju biti veliki⁸ jer trostruka veza teži linearnom rasporedu

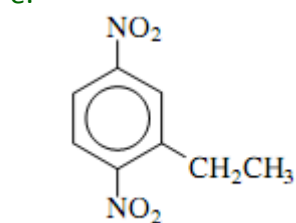
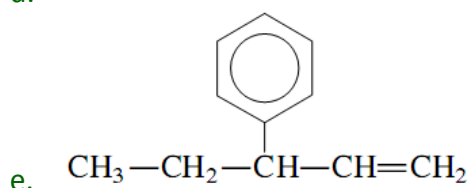
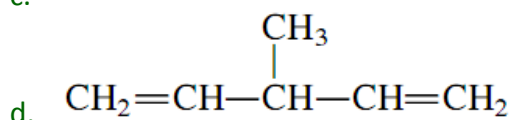
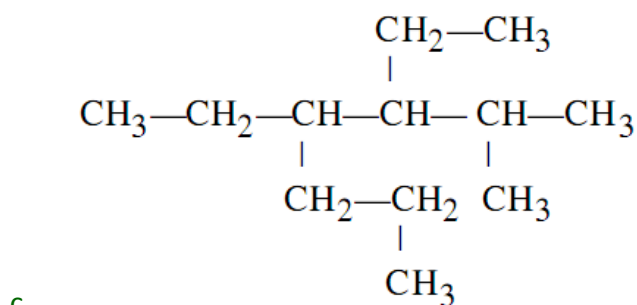


ovo nije fenol! nego benzilni alkohol koji ima potpuno alkoholna svojstva

☑ Zadatak: Imenuj sljedeće spojeve:




⁸ najmanji je C_8H_{12}



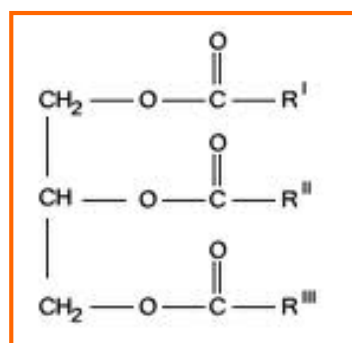
Rješenje:

- 2,3,4-trimetilheksan
- 3-etilheksan
- 3,4-dietil-2-metilheptan
- 3-metilpenta-1,4-dien
- 3-fenilpenta-1-en (3-fenilpenten)
- 2-etil-1,4-dinitrobenzen

1.20. Shematske strukture važnih biomolekula

Masti i ulja = trigliceridi = esteri glicerola i tri iste ili različite više masne kiseline (više nezasićenih → ulje – tekuće, više zasićenih → mast – čvrsta) – vidi  saponifikacija pod Važnije organske reakcije

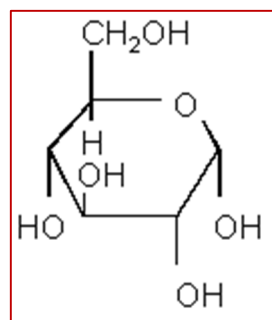
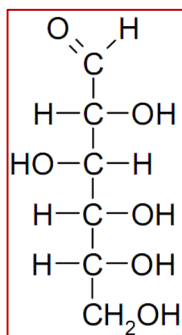
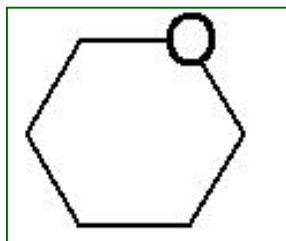
GLICEROL	1. MASNA KISELINA
	2. MASNA KISELINA
	3. MASNA KISELINA



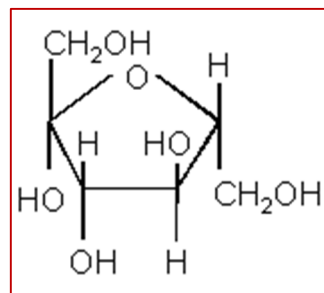
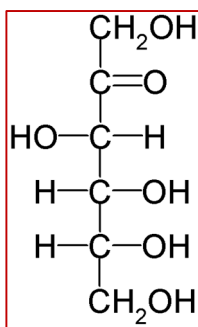
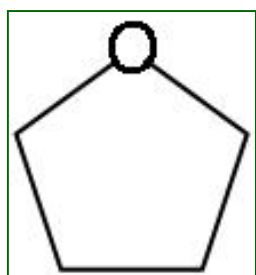
Šećeri

– monosaharidi – polihidroksialdehidi ili polihidroksiketoni, ali u vodenim otopinama ponajviše u cikličkom obliku

– glukoza (u acikličkom obliku aldehyd → aldoza; 6 atoma ugljika → heksoza)

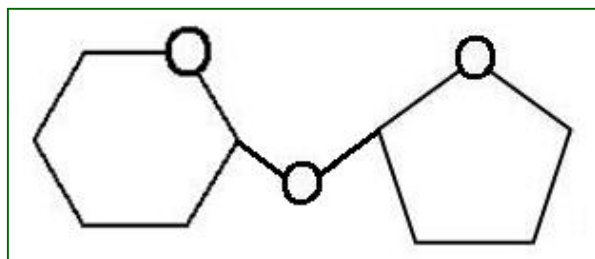


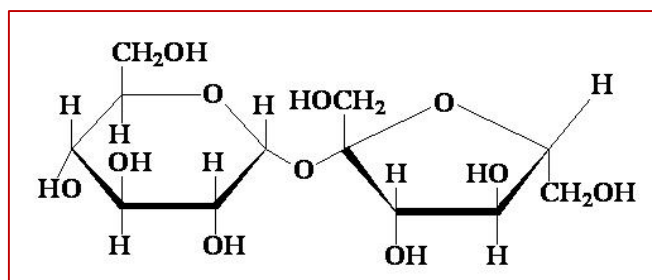
– fruktoza (u acikličkom obliku keton → ketoza)



– disaharidi

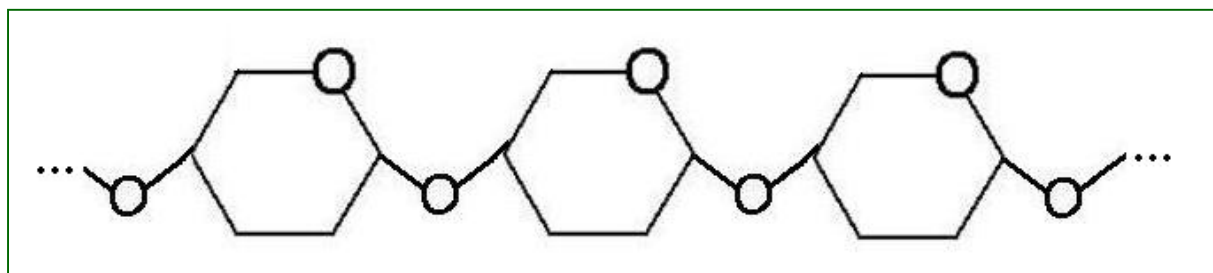
– saharoza = glukoza + fruktoza (α-1,4-glikozidna veza)



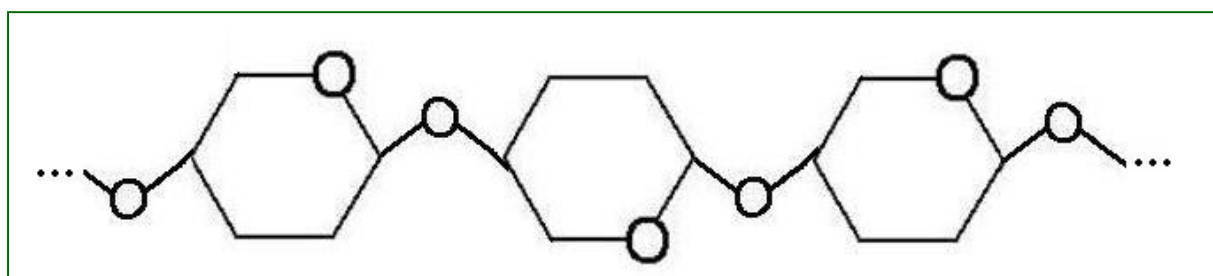


–polisaharidi (škrob, celuloza = polimeri glukoze)

–škrob (α -1,4-glikozidna veza)⁹



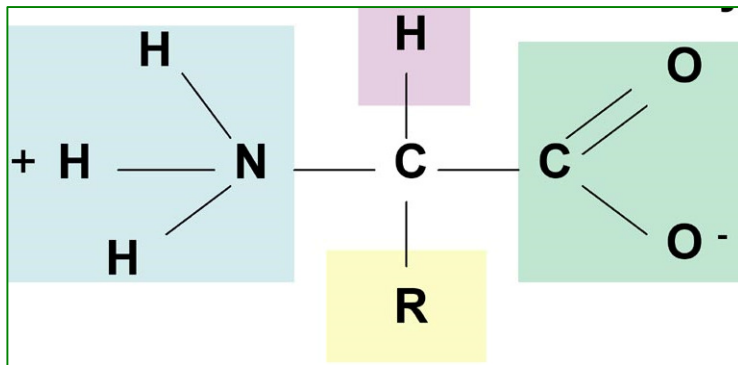
– celuloza (β -1,4-glikozidna veza)



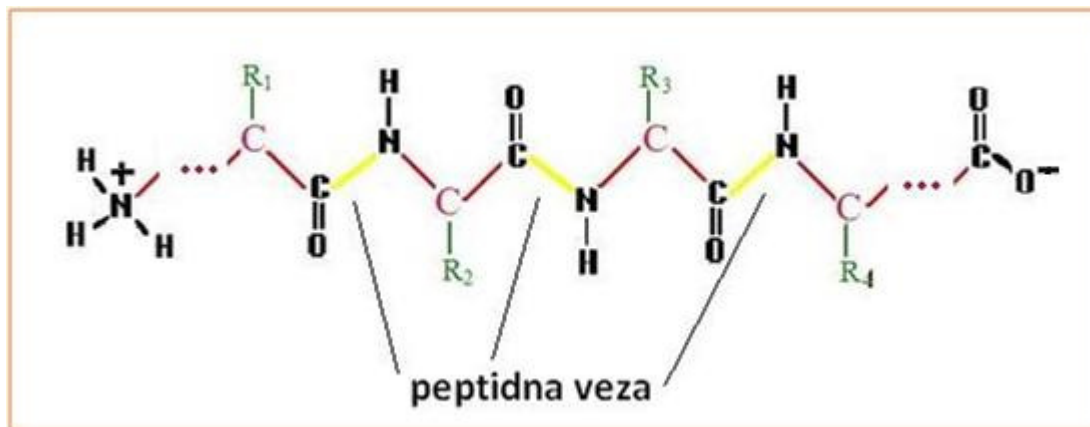
Aminokiseline i proteini

Aminokiseline su male organske molekule koje sadrže i karboksilnu i amino skupinu (kod prirodnih aminokiselina te su skupine vezane na isti C atom, takve se nazivaju α -aminokiseline). U prirodi ih postoji oko 20. U otopini čiste aminokiseline uvijek su i amino i karboksilna skupina disocirane (prisutne kao NH_3^+ i COO^- , a ne NH_2 i COOH). Taj se oblik naziva *zwitterion*. pH otopine u kojoj je aminokiselina prisutna u takvom obliku ukupnog naboja o naziva se izoelektrična točka. U otopini koja sadrži i drugu kiselinu ili bazu, ovisno o pH može biti disocirana i samo amino skupina (pri pH nižem od izoelektrične točke – kisel, maksimalno protonirani oblik) ili samo karboksilna skupina (pri pH višem od izoelektrične točke – bazični, maksimalno deprotonirani oblik).

⁹ α znači da je, u ovakvom cikličkom prikazu kako je prikazana saharoza, OH na C1 prema dolje, a β da je prema gore. 1,4 znači da se taj 1. atom ugljika jednog monosaharida povezuje sa 4. atomom ugljika drugog.



Proteini (bjelančevine) su polimeri aminokiselina međusobno povezanih **peptidnom vezom** = amidnom vezom između karboksilne skupine jedne i amino skupine druge aminokiseline (nastaje uz izdvajanje H_2O = OH iz COOH i H iz NH_2) (peptidna veza u proteinima razlikuje se od „obične“ amidne po tome što ne podliježe hidrolizi – dakle nećemo se „rastopiti“ u vodi ☺ – zapravo joj je hidroliza nemjerljivo spora, zato se proteini u biološkim sustavima mogu hidrolizirati djelovanjem enzima koji tu reakciju ubrzavaju).



(na slici su peptidne veze označene žuto)

☑ Peptidna veza je:

A. $\text{C}=\text{C}$; B. $\text{NH}-\text{CO}$; C. $\text{CO}-\text{OH}$; D. $\text{C}-\text{Cl}$

Rješenje: B

2. Kemijske reakcije

2.1. Kemijska reakcija

Kemijska reakcija ili kemijska promjena je bilo koja promjena u kojoj dolazi do preraspodjele (kidanja i/ili nastanka) kemijskih veza. Zapisujemo ju kemijskom jednadžbom:



Broj ispred jedinke (npr. 2 ispred Na ili NaCl) zovemo stehiometrijski koeficijent i njime je pomnožen svaki atom u jedinki. "Mali broj dolje" (npr. 2 u Cl_2) zovemo indeks i njime je pomnožen samo atom uz koji stoji ili svi atomi u zagradi uz koju stoji.

Kvalitativno značenje jednadžbe kemijske reakcije: iz natrija (u čvrstom stanju) i klora (u plinovitom stanju) nastaje natrijev klorid (u čvrstom stanju).

Kvantitativno značenje: iz dva atoma natrija i jedne molekule klora nastaju dvije formulske jedinice natrijeva klorida; iz dva mola natrija i jednog mola klora nastaju dva mola natrijeva klorida → **brojnosti (pa time i mnoštve i sl.) sudionika reakcije uvijek su u istom omjeru kao njihovi stehiometrijski koeficijenti** (vidi 🎮 Računanje u kemiji).

"Zakon o očuvanju mase": ukupna masa produkata jednaka je ukupnoj masi reaktanata.

"Zakon o očuvanju naboja": ukupni naboj produkata jednak je ukupnom naboju reaktanata (bitno za izjednačavanje jednadžbi koje sadrže nabijene jedinice – ione i elektrone!). (Ove "zakone" treba znati primijeniti, a ne iskazati.)

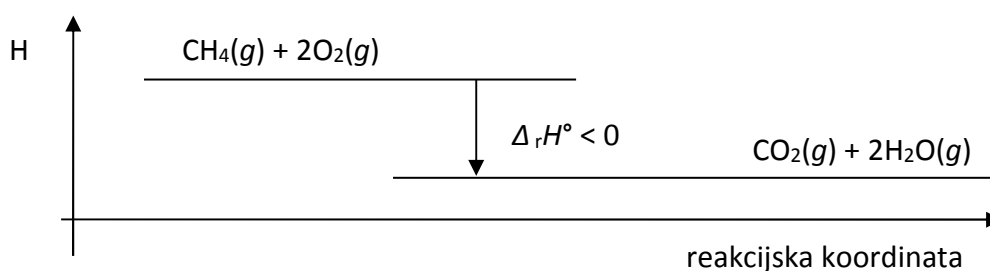
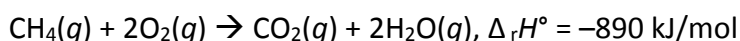
Pri kemijskoj reakciji atomi jednog elementa ne mogu prijeći u atome drugog elementa (**to se događa samo u nuklearnim reakcijama, kojima se na srednjoškolskoj razini bavi fizika**) – zato u izjednačenoj jednadžbi u reaktantima i u produktima mora biti jednako atoma svakog elementa ("jednako istog slova s lijeve i desne strane strelice", naravno kad se pomnože svojim indeksima i stehiometrijskim koeficijentima).

2.2. Vrste kemijskih reakcija

Po promjeni energije (u termodinamici, termokemiji)

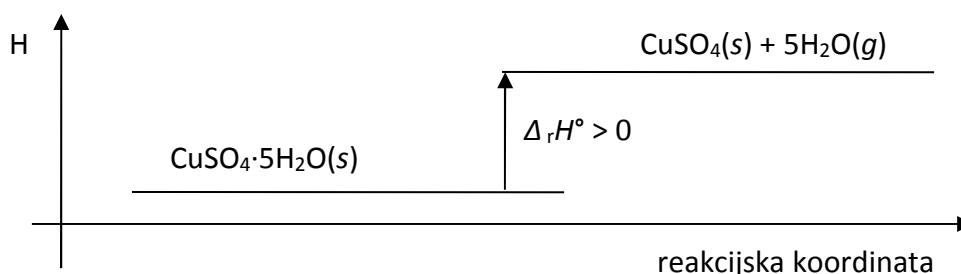
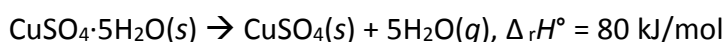
– **egzotermne** – u njima se oslobađa energija, produkti imaju nižu energiju od reaktanata, reakcijska entalpija je negativna

☞ npr. gorenje metana (zemnog plina):



– **endotermne** – u njima se "troši" (veže) energija, produkti imaju višu energiju od reaktanata, reakcijska entalpija je pozitivna

👁 npr. žarenje modre galice:



*većina reakcija za koje je potrebna povišena temperatura su endotermne, ali ne sve, mnoge samo imaju veliku energiju aktivacije (energija potrebna da reakcija započne ≠ promjena energije u reakciji)!

**ovako napisana jednačica s označenim agregatnim stanjima i navedenom reakcijskom entalpijom naziva se termokemijska jednačica

***reakcijska koordinata označava tijek reakcije: može se zamisliti kao kretanje (naprijed-nazad) po putu kojim se atomi (jezgre i elektroni) gibaju tijekom reakcije kako bi iz reaktanata (preko koraka s najmanjim energijama aktivacije) nastali produkti

Po stupnju ravnoteže

– **nepovratne** – "idu do kraja", u stanju ravnoteže u reakcijskoj smjesi je prisutna zanemariva količina reaktanata, ravnoteža je pomaknuta daleko prema produktima (obično se uzima da je to kad je konstanta ravnoteže veća od 100 ili 1000), pišu se s "normalnom" strelicom →

👁 npr. gorenje magnezija: $\text{Mg}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{MgO}(s)$

– **povratne** – u stanju ravnoteže u reakcijskoj smjesi prisutna je znatna količina i produkata i reaktanata (obično konstanta ravnoteže između 0,01 i 100*),

promjenom uvjeta (temperatura, tlak) može se znatno utjecati na omjer prisutnih produkata i reaktanata, pišu se s povratnim strelicama \rightleftharpoons ili \rightleftharpoons

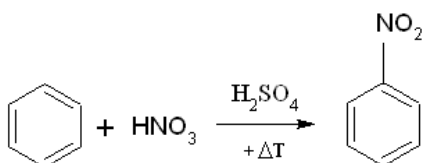
👁 npr. dimerizacija dušikova(IV) oksida: $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$

* = konstanta ravnoteže manja od 0,01 značila bi da je nepovratna reakcija u suprotnom smjeru nego što je napisana tj. da se reakcija u smjeru kako je napisana ne odvija

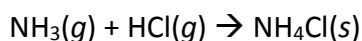
Po složenosti reaktanata i produkata

– **sinteza** – od jednostavnijih tvari nastaju složenije

👁 npr. sinteza nitrobenzena



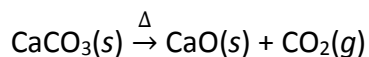
👁 sinteza amonijeva klorida



– **analiza** – složenije tvari se rastavljaju na jednostavnije

– **piroliza** – povišenom temperaturom bez prisutnosti kisika

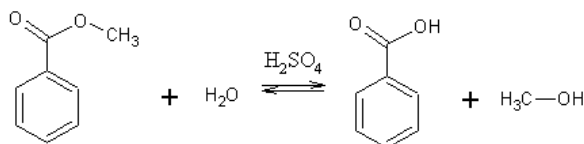
👁 npr. termički raspad kalcijeva karbonata:



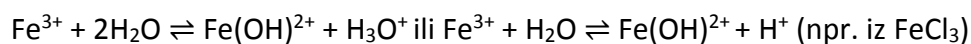
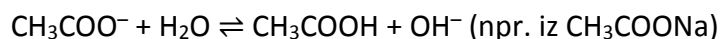
(Δ je oznaka za žarenje, umjesto toga se može pisati i $+\Delta T$ ili $T \nearrow$ za povišenje temperature)

– **hidroliza** – uz pomoć vode

👁 npr. hidroliza estera:

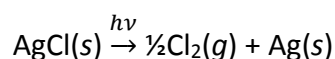


hidroliza soli slabih kiselina ili baza – anion slabe kiseline ili kation slabe baze reagira s vodom tako da nastane ta kiselina ili baza te hidroksilni anion ili oksonijev/vodikov kation (👁 vidi Kiseline, baze i soli)



– **fotoliza** – djelovanjem svjetlosti

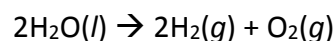
☞ npr. fotoliza srebrova klorida



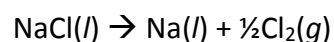
$h\nu$ = energija kvanta svjetlosnog zračenja (ν = frekvencija, h = Planckova konstanta $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)

– **elektroliza** – djelovanjem električne struje

☞ npr. elektroliza vode:

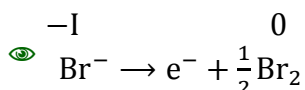


☞ elektroliza taline natrijeva klorida:

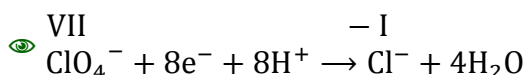


Po smjeru putovanja elektrona (redoks–reakcije)

– **oksidacija** – otpuštanje elektrona – povećanje oksidacijskog broja



– **redukcija** – primanje elektrona – smanjenje oksidacijskog broja



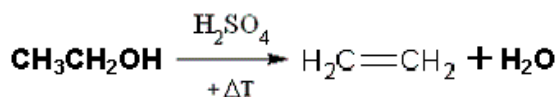
U svakoj redoks–reakciji odvijaju se jednako i oksidacija i redukcija (jednako elektrona se otpusti u oksidaciji koliko se primi u redukciji). Za oksidaciju ili redukciju posebno moguće je napisati samo jednadžbu polurekacije koja sadrži elektrone.

Naravno, nisu sve postojeće reakcije redoks–reakcije, ne dolazi u svim kemijskim reakcijama do promjene oksidacijskog broja (👁 vidi Redoksi).

Po promjeni zasićenosti (organske reakcije)

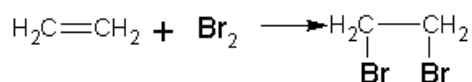
– **eliminacija** – smanjenje zasićenosti (povećanje nezasićenosti) – oduzimanjem atoma nastaje dvostruka ili trostruka veza

☞

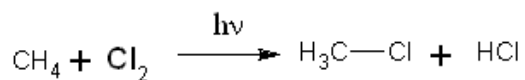


– **adicija** – povećanje zasićenosti – dodavanjem atoma na trostruku ili dvostruku vezu nastaje dvostruka ili jednostruka

☞



– **supstitucija** – jedan atom se zamjenjuje drugim, pri čemu se ne mijenja zasićenost



Kiselo–bazne reakcije = neutralizacija

🌟 vidi Kiseline, baze i soli

☒ **Zadaci**

1. Koji element se oksidira pri pirolizi natrijeva hidrogenkarbonata?
 - A. natrij
 - B. vodik
 - C. kisik
 - D. ugljik
 - E. nijedan
2. U kojoj od navedenih reakcija dolazi do promjena oksidacijskog broja?
 - A. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - B. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 - C. $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - D. $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
3. U kojoj od navedenih reakcija se krom reducira?
 - A. $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{CrOF}_3$
 - B. $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^-$
 - C. $2\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 - D. $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
4. Koja od navedenih promjena je oksidacija?
 - A. $\text{VO}_3^- \rightarrow \text{VO}_2^+$
 - B. $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
 - C. $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 - D. $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$
5. Reakcija u kojoj karboksilna kiselina reagira s alkoholom i nastaje organski spoj i voda zove se:
 - A. esterifikacija
 - B. hidroliza
 - C. neutralizacija

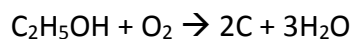
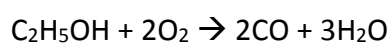
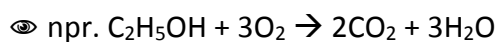
- D. saponifikacija
6. Koji od navedenih procesa su egzotermni?
- I. gorenje etana
- II. oduzimanje kristalne vode barijevom kloridu dihidratu
- A. samo I.
- B. samo II.
- C. i I. i II.
- D. ni I. ni II.
7. Izravna sinteza klorbenzena iz benzena (uz FeCl_3 kao katalizator) je:
- A. adicija
- B. eliminacija
- C. supstitucija
- D. redukcija

Rješenja

1. E
2. D
3. A
4. B
5. A
6. A
7. C

2.3. Važnije organske reakcije

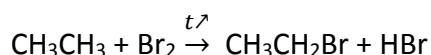
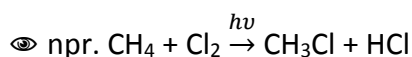
– **gorenje** – većina organskih spojeva lako su zapaljivi, gorenjem bilo kojeg organskog spoja koji sadrži samo ugljik i vodik ili samo ugljik, vodik i kisik uz dovoljan pristup kisika (što uključuje normalno gorenje na zraku) nastaje ugljikov dioksid i voda, **uz nedovoljan pristup kisika nastaje i ugljikov monoksid i voda ili čađa (ugljik) i voda**



(što je manje kisika na raspolaganju, manje je kisika u jednadžbi i nastaje ugljični

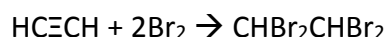
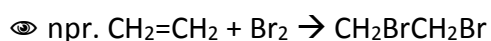
produkt s manje kisika, odnosno što ima manje kisika veća je vjerojatnost nastanka ugljičnog produkta s manje kisika)

– **halogeniranje alkana** – supstitucija – zamjena jednog atoma vodika atomom halogenog elementa (klora ili broma) – na svjetlosti (klor i brom su obojeni pa dobro apsorbiraju svjetlosnu energiju, $h\nu$ (ni) ili hf je oznaka za energiju jednog fotona) ili uz povišenu temperaturu



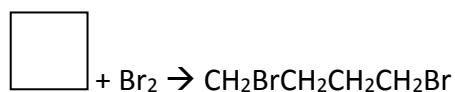
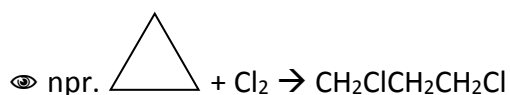
(reakcija se može i nastaviti, dok se svi atomi vodika ne zamijene halogenim)

– **halogeniranje alkena i alkina** – adicija (potpuno različita stvar od halogeniranja alkana) – atomi halogenog elementa (broma ili klora) vežu se na ugljikove atome vezane dvostrukom ili trostrukom vezom

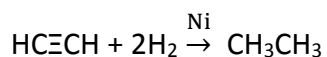
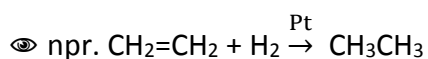


(takve reakcije s bromom koriste se za dokazivanje alkena/alkina jer je brom smeđe boje pa se pri reakciji otopina broma obezboji)

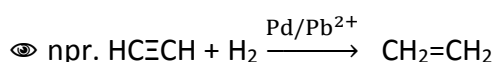
analogno se halogeniraju i tročlani i četveročlani alkanski prstenovi (cikloalkani) – "puca" prsten jer je nestabilan zbog premalih kuteva između C atoma i nastaju lančasti halogenoalkani (s po jednim halogenom na krajevima lanca)



– **hidrogeniranje alkena i alkina** – adicija vodika na dvostruku (ili trostruku) vezu, uz katalizator plemeniti metal (Pt, Pd ili Ni, svedjedno je koji), pri povišenom tlaku i temperaturi

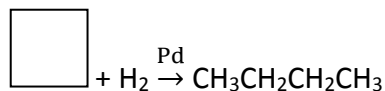
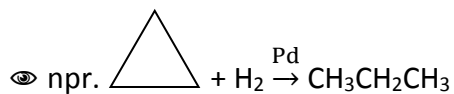


hidrogeniranjem alkina uz tzv. zatrovani katalizator = paladij s olovnom soli, nastaju alkeni (reakcija ne ide skroz do alkana)



analogno se hidrogeniraju i tročlani i četveročlani alkanski prstenovi (cikloalkani) –

"puca" prsten jer je nestabilan zbog premalih kuteva između C atoma i nastaju lančasti alkani



– hidrohalogeniranje i hidratacija alkena

– Markovnikovo pravilo: vodik se veže na onaj C na kojem već ima više vodika (zapravo bi formalno točnije bilo reći da se ono što nije vodik veže tamo gdje ima manje vodika, no u teoriju iza toga (reakcijski mehanizam) nije ovdje potrebno ulaziti, a za primjenu pravila je, dakako, na ovoj razini svejedno)

– hidrohalogeniranje – adicija halogenovodika

☞ npr. CH₃CH=CH₂ + HBr \rightarrow CH₃CHBrCH₃ (a ne, odnosno samo u zanemarivoj količini, CH₃CH₂CH₂Br)

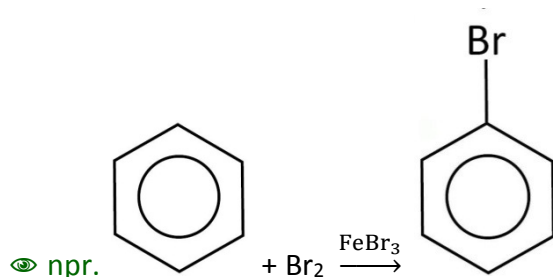
– hidratacija – adicija vode

☞ npr. CH₃CH=CH₂ + H₂O $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ CH₃CH(OH)CH₃ (a ne, odnosno samo u zanemarivoj količini, CH₃CH₂CH₂OH)

– reakcije na benzenski prsten – elektrofilna supstitucija – jedan atom vodika (odnosno H⁺) zamjenjuje se elektrofilom tj. "česticom siromašnom elektronima" (što je pogodno jer je benzenski prsten bogat elektronima)

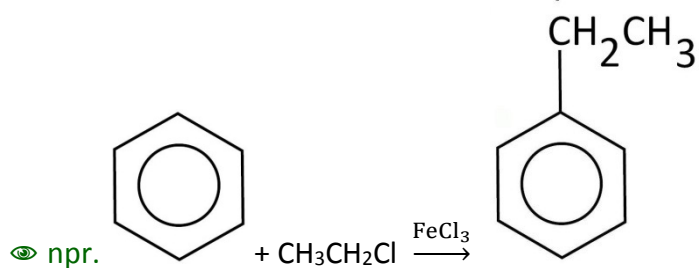
(benzenski prsten može se pojednostavljeno pisati ovako s kružićem, no treba uvijek imati na umu rezonantne strukture koje to predstavlja, a naravno i sve atome vodika)

a) klor ili brom (X₂) uz katalizator FeX₃ ili AlX₃



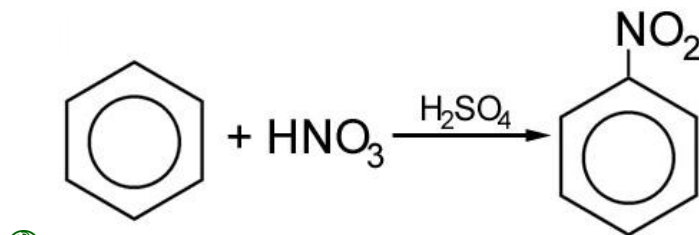
(elektrofil je Br⁺ iz FeBr₃ + Br₂ \rightleftharpoons FeBr₄⁻ + Br⁺)

b) klorouglikovodik ili bromouglikovodik (RX) uz katalizator FeX₃ ili AlX₃



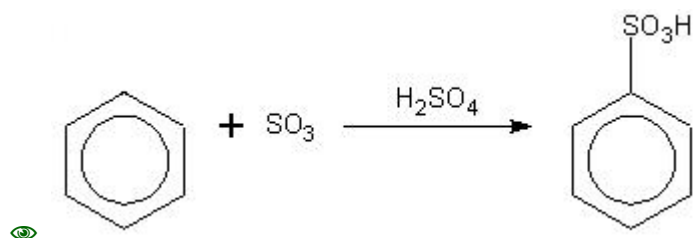
(elektrofil je CH_3CH_2^+ iz $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_4^- + \text{CH}_3\text{CH}_2^+$)

c) nitriranje (NO_2^+ koji nastaje iz koncentrirane HNO_3 uz katalizator koncentriranu H_2SO_4)



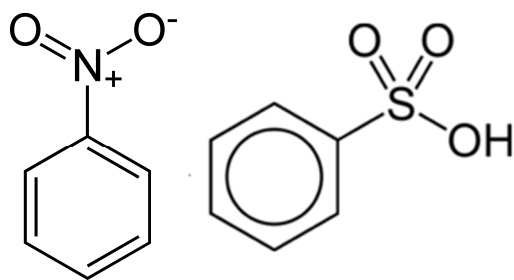
($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$)

d) sulfoniranje (HSO_3^+ koji nastaje iz SO_3 uz katalizator koncentriranu H_2SO_4)



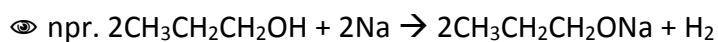
($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{HSO}_3^+$)

*nastali nitrobenzen i benzensulfonska kiselina strukturno izgledaju:



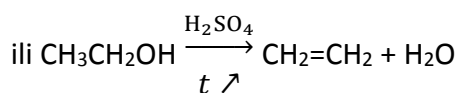
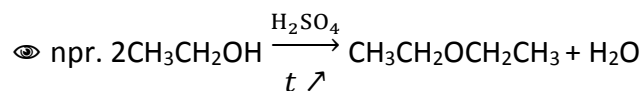
**umjesto SO_3 i H_2SO_4 nekad se piše $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ jer se tako označava "dimeća sumporna kiselina" (oleum) koja je otopina SO_3 u koncentriranoj H_2SO_4

– **nastajanje alkoksida** – reakcija alkohola s reaktivnim metalima, prvenstveno alkalijskim, analogna reakciji vode (alkohol mora biti bezvodni jer će inače reagirati voda jer je reaktivnija – manja molekula s više atoma vodika vezanih uz kisik koji mogu tako reagirati)

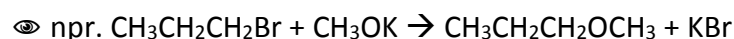


fenoli tako reagiraju i s hidroksidima alkalijskih metala jer su jače kiseline (konjugirana baza im je stabilizirana rezonancijom u benzenskom prstenu)

– **dehidratacija alkohola** uz H_2SO_4 i zagrijavanje – ovisno o temperaturi nastaje pretežno (simetrični) eter ili alken (ili prevladava povratna reakcija hidratacije u alkohol)



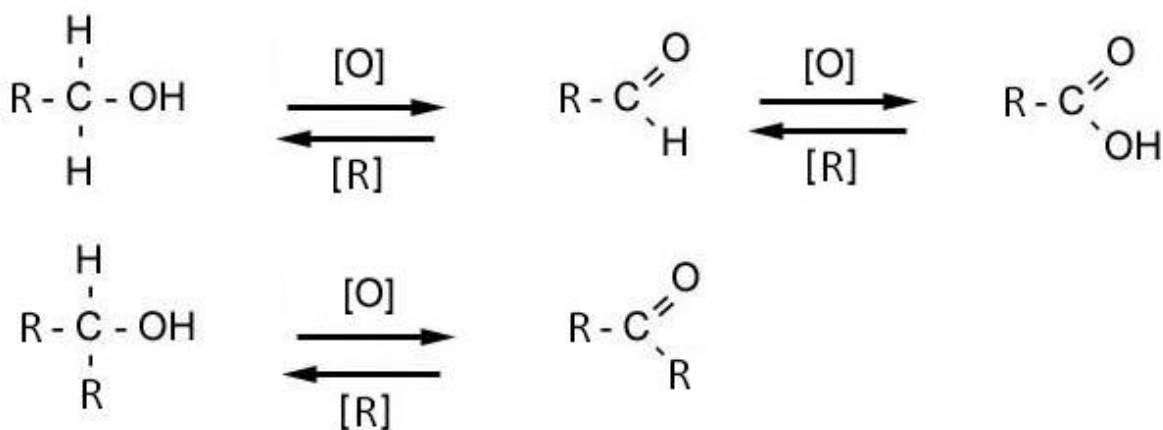
– **nastajanje (nesimetričnih) etera** – reakcija halogenalkana (jod, brom, klor) i alkoksida



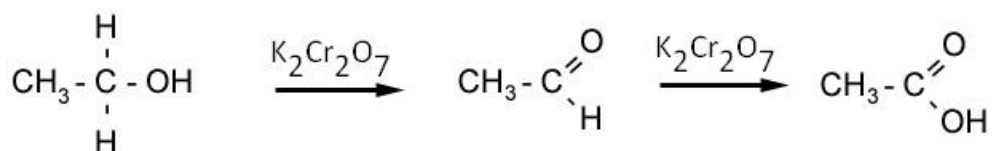
– **oksidacija–redukcija alkoholi–aldehidi(ketoni)–karboksilne kiseline i natrag** (treba znati i izjednačavati kao redokse!)

– najčešće oksidacija s bikromatom (npr. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), CrO_3 ili kalijevim permanganatom – primarni alkoholi preko aldehida do karboksilnih kiselina (reakcija se može zaustaviti na aldehidima ali teško), a sekundarni alkoholi do ketona (ne mogu u karboksilne kiseline jer nemaju više H koji bi otpustili kako bi se C mogao oksidirati, iz istog razloga tercijarni alkoholi uopće tako ne reagiraju)

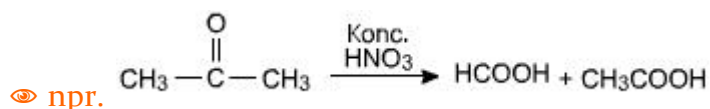
a redukcija adicijom vodika na dvostruku $\text{C}=\text{O}$ vezu analogno kao na $\text{C}=\text{C}$ u alkenima ili s NaBH_4 ili LiAlH_4 (ili eventualno drugim hidridima metala)



☞ npr.

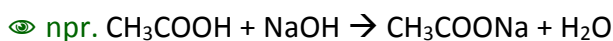


– oksidacija ketona koncentriranom HNO_3 (vrlo jako oksidacijsko sredstvo – cijepa se C–C veza)

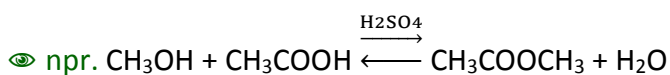


– nastajanje derivata karboksilnih kiselina

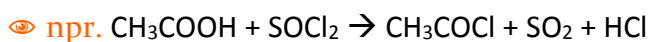
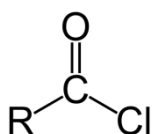
– neutralizacija – s hidroksidima nastaju soli (isto kao što reagiraju i anorganske kiseline)



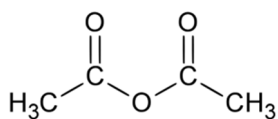
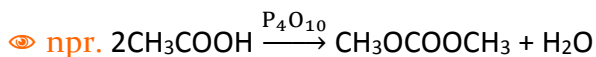
– esterifikacija – iz alkohola i karboksilne kiseline nastaje ester i voda, najčešće se odvija uz katalizator koncentriranu sumpornu kiselinu (katalizator za tu reakciju je bilo koja **jaka ili umjereno jaka** anorganska kiselina, no sumporna je posebno pogodna jer je i dehidratijsko sredstvo, higroskopna pa veže vodu i tako pomiče ravnotežu prema produktima)



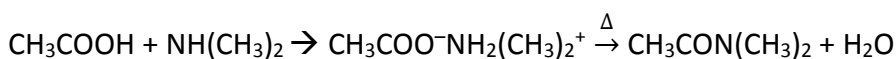
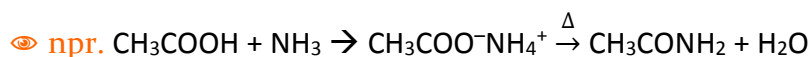
– kiselinski kloridi (acil-kloridi) – reakcijom s tionil kloridom (SOCl_2), PCl_3 ili PCl_5 (može i PBr_3 ili $\text{PBr}_5 \rightarrow$ acil-bromidi):



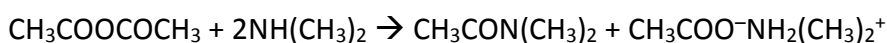
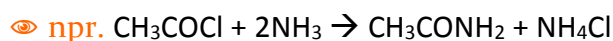
- anhidridi – oduzimanje vode pomoću dehidratijskog sredstva kao što je fosforov(V) klorid



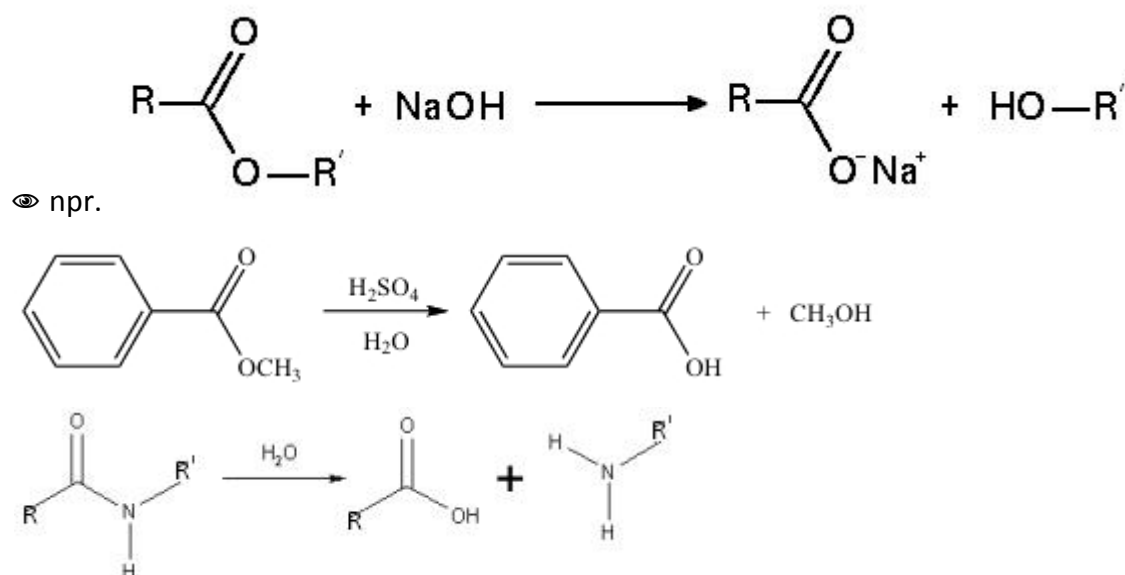
– dobivanje amida – reakcija s amonijakom ili (primarnim ili sekundarnim) aminom



– bolji načini dobivanja amina (brža reakcija, nije potrebno jako zagrijavanje koje može uništiti neke organske spojeve): iz kiselinskih halogenida ili anhidrida

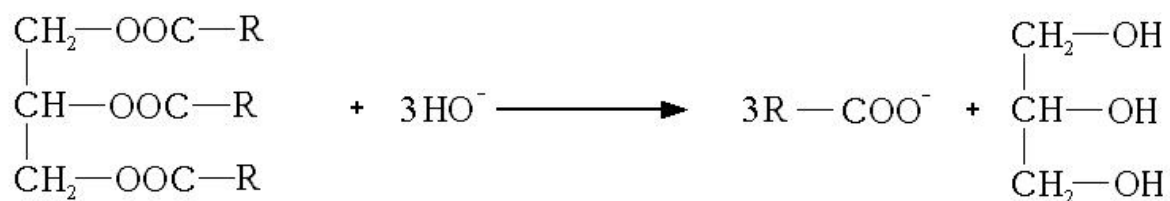


– **hidroliza derivata karboksilnih kiselina** – s vodom (često vrlo spora, osim za halogenide i anhidride), anorganskom kiselinom ili lužinom – nastaju karboksilne kiseline (u kiselom ili neutralnom) ili (u lužnatom) njihovi anioni/soli, te ono iz čega bi odgovarajući derivat bio nastao (estri – alkohol, amidi – amin ili amonijak)

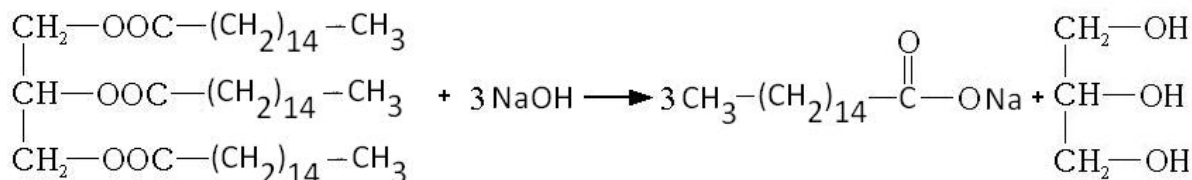


– saponifikacija¹⁰ – hidroliza **triglicerida** (masti ili ulja) pomoću lužine na tri formulske jedinice sapuna (soli više masne kiseline = karboksilne kiseline s velikim brojem (otprilike 10–20, u prirodi uvijek parno) C atoma – iste ili različite) i trovalentni alkohol glicerol

¹⁰ Saponifikacijom se često naziva i općenito svaka hidroliza estera bazom (lužinom).

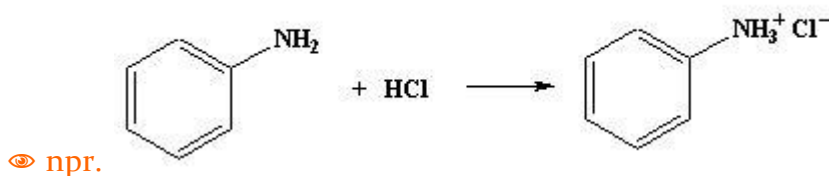


☞ npr.



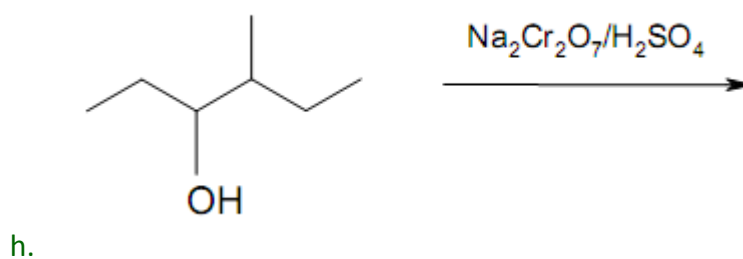
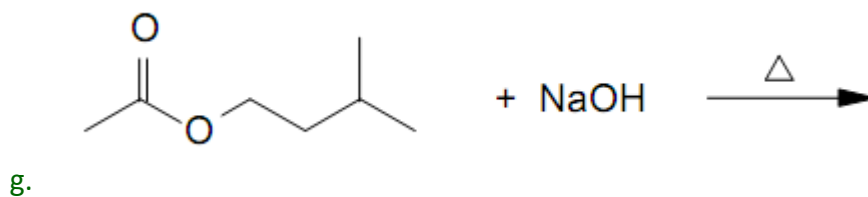
– **reakcije amina** – temelje se na tome što su bazični (slabe baze → hidroliza u vodenim otopinama!), analogne reakcijama amonijaka

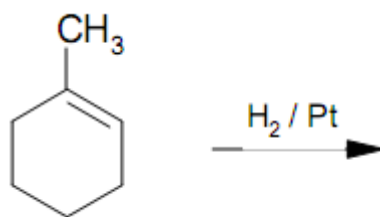
- s organskim kiselinama tvore soli te uz zagrijavanje amide(🌀 vidi maloprije pod nastajanje derivata karboksilnih kiselina)
- s anorganskim kiselinama tvore soli



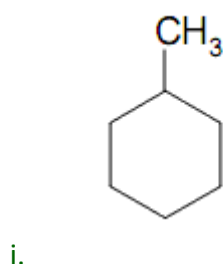
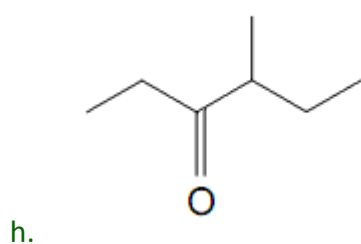
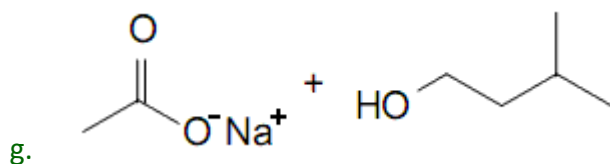
☑ Zadatak

Napiši formulama s veznim crticama organske produkte reakcija:





i.
Rješenja:



2.4. Dokazne reakcije (analitičke probe)

Boje plamena (plamen boje kationi metala iz soli uneseni u vrlo topli plamen, a ne sami metali! za objašnjenje kako do toga dolazi vidi Elektronska struktura atoma i atomski spektri)

Li⁺ crveno

Na⁺ žuto

K⁺ ljubičasto

Ca²⁺ narančastocrveno

Rb⁺ crveno

Sr²⁺ tamnocrveno

Cs⁺ plavo

Ba²⁺ zeleno

Cu²⁺ zeleno

Taloženje metalnih halogenida – dokazivanje bilo halogenidnih iona (npr. s $\text{AgNO}_3(aq)$) bilo metalnih iona (npr. s $\text{NaCl}(aq)$)

		halogenid srebra	
boja ↓	bijela	AgCl	↑ dobra
		AgBr	
	žuta	AgI	netopljiv
			topljivost u $\text{NH}_3(aq)$

PbCl₂ bijeli, PbBr₂ bijeli, Pbl₂ jako žut

Hgl₂ jako narančastocrven

Taloženje karbonata i sulfata zemnoalkalijskih metala

	SO_4^{2-} (npr. iz $\text{Na}_2\text{SO}_4(aq)$)	CO_3^{2-} (npr. iz $\text{Na}_2\text{CO}_3(aq)$)
Mg²⁺	ne nastaje talog	$\text{MgCO}_3(s)$
Ca²⁺	$\text{CaSO}_4(s)$, djelomično topljiv (nastaje manje taloga)	$\text{CaCO}_3(s)$
Sr²⁺	$\text{SrSO}_4(s)$	$\text{SrCO}_3(s)$
Ba²⁺	$\text{BaSO}_4(s)$	$\text{BaCO}_3(s)$

Svi navedeni talozi su bijeli (u pravilu samo prijelazni metali tj. metali *d*-bloka daju obojene spojeve).

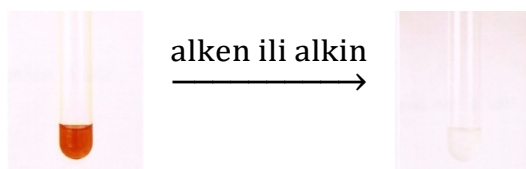
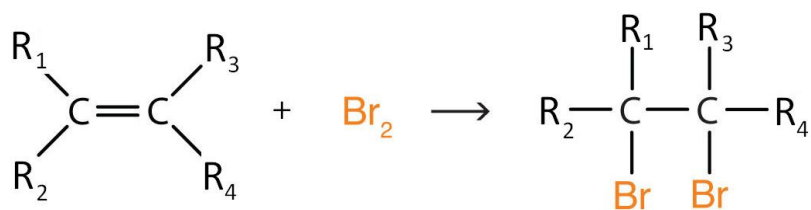
Karbonati su topljivi u jakoj kiselini uz oslobađanje mjehurića plina (nastaje slaba ugljična kiselina koja se odmah raspada na ugljikov dioksid i vodu)



a sulfati nisu topljivi u jakoj kiselini jer je sulfatna kiselina jaka kiselina (kiselo–bazne reakcije idu u smjeru nastajanja slabije kiseline i baze).

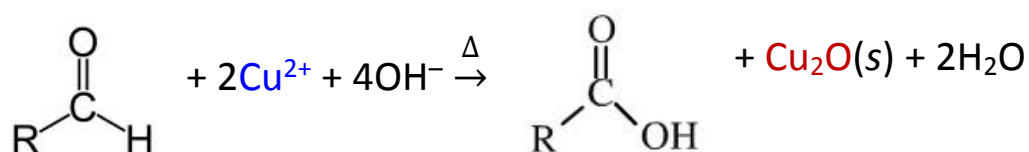
Dokazne reakcije za organske spojeve

– nezasićeni spojevi (alkeni, alkini) obezboje bromnu vodu (otopina broma u vodi, smeđa) ili otopinu kalijevog permanganata (ljubičasta)

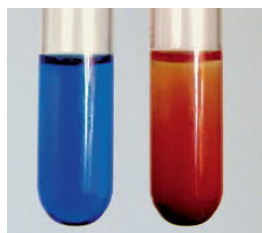
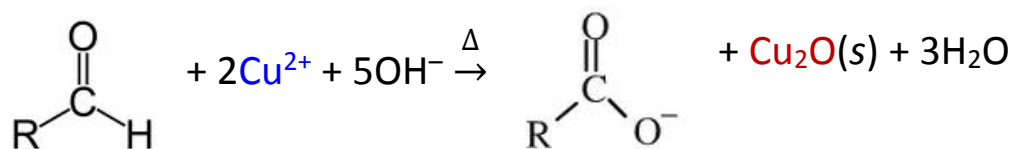


S lužnatom otopinom $KMnO_4$ (kako se dokazna reakcija obično izvodi) nastaje diol (i čvrsti smeđi MnO_2 koji se slegne na dno), a s vrućom kiselom otopinom nastaju karboksilne kiseline, ketoni (ako na C iz dvostruke veze nije vezan H) i/ili CO_2 (ako je višestruka veza na kraju ugljikovodičnog lanca) i u malim koncentracijama bezbojni Mn^{2+} .

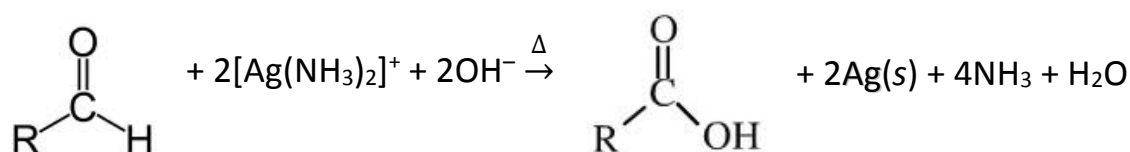
– **Fehlingov ili Trommerov reagens:** lužnata otopina Cu^{2+} iona (plavo, npr. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ tamnoplavo) + aldehid ili reducirajući šećer (npr. glukoza, uz dulje kuhanje fruktoza) \rightarrow talog Cu_2O (crvenosmeđi)



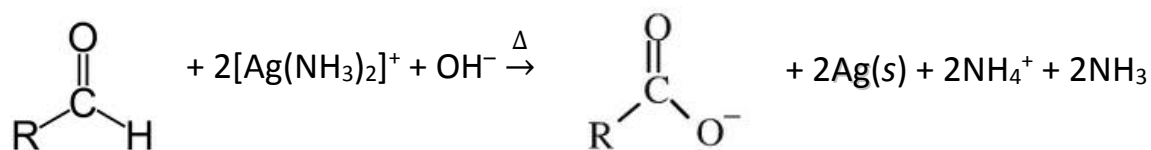
Ili:



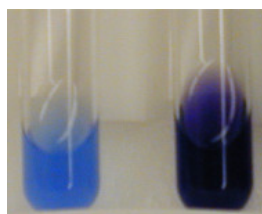
– **Tollensov reagens:** lužnata otopina $AgNO_3$ i amonijaka (bezbojna) + aldehid ili reducirajući šećer (npr. glukoza, uz dulje kuhanje fruktoza) \rightarrow srebrno zrcalo (izlučivanje $Ag(s)$ po stijenjkama epruvete)



Ili:



– biuret reakcija: lužnata otopina Cu^{2+} iona (plavo) + bjelančevine (polipeptidi) → ljubičasto (nastaje ljubičasti kompleks Cu^{2+} s N i O peptidnih veza)



– ksantoproteinska reakcija: bjelančevine (koje sadrže aromatske aminokiseline) + koncentrirana HNO_3 → **žuto** (nitiranje aromatskih prstenova aminokiselina daje žute produkte)

2.5. Brzina kemijske reakcije

brzina kemijske reakcije po određenom reaktantu ili produktu = promjena koncentracije tog reaktanata ili produkta / vrijeme

Da bi se dobila "univerzalna" **brzina reakcije** bez obzira po kojem reaktantu ili produktu ju određujemo, **dijeli se stehiometrijskim koeficijentom** tog reaktanta ili produkta (jer stehiometrijski koeficijent znači broj čestica koje reagiraju ili nastaju u jednoj reakciji, ☆ vidi Kemijska reakcija i Računanje u kemiji), pri čemu su stehiometrijski koeficijenti reaktanata negativni (jer se u reakciji troše pa se njihova koncentracija smanjuje tj. promjena koncentracije je negativna) pa je brzina **uvijek pozitivna**, pišemo (v je grčko slovo ni, najuobičajenija (iako zbog sličnosti s oznakom za brzinu v vrlo nespretna) oznaka za stehiometrijski koeficijent):

$$v = \frac{1}{v} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Čimbenici koji utječu na brzinu kemijske reakcije:

– **temperatura** – brzina svih reakcija (i endotermnih i egzotermnih – ovo nema veze s tim!) povećava se porastom temperature jer pri većoj temperaturi čestice imaju veću kinetičku energiju pa se brže gibaju (i stoga češće sudaraju i veći dio čestica koje se sudare imaju dovoljnu kinetičku energiju koja služi kao energija aktivacije za reakciju), i to za većinu reakcija vrlo brzo (pri temperaturama blizu sobne udvostručuje svakih 10ak °C)

– **koncentracija reaktanata** – što je veća, čestice reaktanata imaju veće šanse za međusobne sudare (a do reakcija dolazi samo kad se čestice sudare) pa se brzina svih reakcija povećava porastom koncentracije bilo kojeg reaktanta ili reaktanata u otopini ili plinovitom stanju odnosno tlaka plina

– **veličina površine na kojoj se zbivaju heterogene¹¹ kemijske reakcije** – što su čestice sitnije, veći dio njihove površine može doći u dodir s česticama drugih reaktanata pa je reakcija brža – npr. vapnenac u prahu reagira s klorovodičnom kiselinom puno brže nego grumen vapnenca, željezna vuna hrđa brže nego čavao, hrana se brže probavlja ako ju bolje prožvaćemo

dakle: brzina reakcije raste ili pada isto kao i temperatura, koncentracija reaktanata (i tlak ako su plinovi) i usitnjenost čestica (znači obrnuto nego veličina čestica) – ali ne možemo na jednostavan način izračunati koliko raste ili pada

– **katalizator** – tvar koja ubrzava kemijsku reakciju, a sama izlazi iz reakcije u istom kemijskom (ne nužno i fizikalnom – može se npr. usitniti) obliku u kojem je u nju i ušla (nije baš dobro reći "tvar koja ubrzava kemijsku reakciju a sama u njoj ne sudjeluje" jer većina katalizatora reagiraju s reaktantom/ima, no zatim ponovo reagiraju tako da se vrate u početni oblik) – to ubrzavanje kemijske reakcije promjenom reakcijskog mehanizma u onaj s manjom energijom aktivacije naziva se **kataliza**

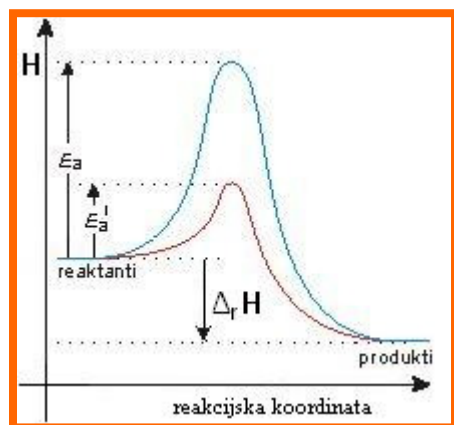
– **enzim** – biokatalizator – katalizator u biološkim sustavima (živim organizmima) – po kemijskoj građi najčešće protein – bez enzima ne bi bilo života jer bi se reakcije u stanicama odvijale puno presporo

¹¹ Heterogene reakcije su one u kojima nisu svi reaktanti u istom agregatnom stanju (fazi). Veličina dodirne površine prvenstveno je bitna pri reakcijama u kojima je barem jedan reaktant u čvrstom stanju.

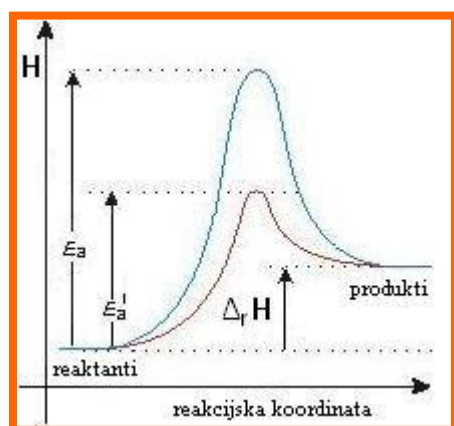
– **inhibitor** – obrnuto nego katalizator – usporava kemijsku reakciju a sam izlazi iz reakcije u istom kemijskom obliku u kojem je ušao

→ katalizator omogućuje odvijanje reakcije s manjom energijom aktivacije (energija koju pravilno orijentirane čestice koje se sudare moraju imati da bi došlo do reakcije), a u prisutnosti inhibitora energija aktivacije je veća

Energijski (entalpijski) dijagram za reakciju sa i bez katalizatora obično se crta ovako (za egzotermnu reakciju):

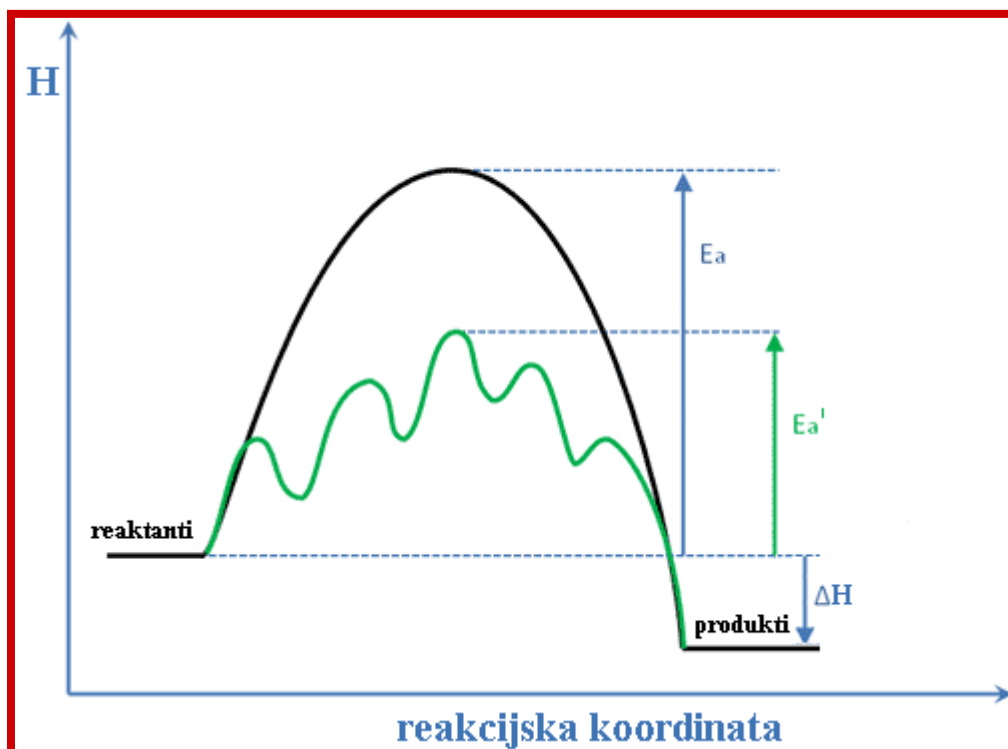


odnosno ovako (za endotermnu reakciju):



(zelenkasto je označena reakcija bez katalizatora, a crvenkasto s katalizatorom; E_a je energija aktivacije)

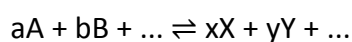
iako bi u većini slučajeva preciznije bilo crtati nešto ovakvo, jer katalizator najčešće smanjuje energiju aktivacije tako da "razdvaja" reakciju u nekoliko reakcijskih koraka (npr.: katalizator se veže uz reaktant, nastali kompleks se veže uz drugi reaktant, među reaktantima vezanim uz katalizator odvije se sada energetski povoljnija reakcija, produkt se odvoji od katalizatora koji se time vraća u početno stanje) od kojih svaki ima nižu energiju aktivacije od nekatalizirane reakcije (energija aktivacije katalizirane reakcije jednaka je energiji aktivacije onog koraka za koji je ta energija najveća):



2.6. *Kemijska ravnoteža*

Ravnotežno stanje tj. stanje dinamičke ravnoteže je stanje u kojem se reakcija (reaktanti → produkti) i povratna reakcija (produkti → reaktanti) odvijaju istom brzinom ($v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$) pa se čini kao da se reakcija ne odvija tj. **koncentracije reaktanata i produkata ne mijenjaju se opazivo u vremenu** (dakle NE stanje u kojem je brzina reakcije 0 niti stanje u kojem nema reakcije niti stanje u kojem je reakcija završila...).

(Koncentracijska) konstanta ravnoteže = umnožak koncentracija produkata u ravnotežnom stanju potenciranih na odgovarajuće stehiometrijske koeficijente / umnožak koncentracija reaktanata u ravnotežnom stanju potenciranih na odgovarajuće stehiometrijske koeficijente (odnosno jednostavno umnožak ravnotežnih koncentracija svih tvari u reakciji potenciranih na njihove stehiometrijske koeficijente ako vodimo računa da su stehiometrijski koeficijenti reaktanata negativni)



$$K_c = \frac{[X]^x [Y]^y \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

(ravnotežne koncentracije se obično pišu kao simbol tvari u uglatim zagradama, ali u redu je i pisati "normalno" $c(X)$ itd.)

– za tvari u plinovitom stanju umjesto ravnotežnih koncentracija mogu biti ravnotežni tlakovi (ili parcijalni tlakovi: $\text{parcijalni tlak} = \text{tlak te tvari} / \text{ukupni tlak smjese}$), računa se isto, ali ako su sve tvari u plinovitom stanju i izražene ravnotežnim tlakovima konstanta se označava K_p i naziva tlačna konstanta ravnoteže

– čvrste tvari i otapalo ne utječu na ravnotežu, njihove koncentracije nije potrebno uvrštavati u heterogenoj ravnoteži (ravnoteži u kojoj sudjeluju tvari u različitim agregatnim stanjima)

– ako nije drukčije navedeno, konstanta ravnoteže ima mjernu jedinicu –

koncentracije odnosno tlakove treba uvrštavati skupa s njihovim mjernim jedinicama!

Le Chatelierov princip: svaki utjecaj na ravnotežni sustav izaziva pomak ravnoteže u smjeru da se taj utjecaj što više smanji

1) utjecaj dodavanja ili odvođenja reaktanta ili produkta na ravnotežne koncentracije reaktanata i produkata: konstanta ravnoteže je KONSTANTA (pri istoj temperaturi uvijek ista) pa se koncentracije uvijek mijenjaju tako da konstanta ravnoteže ostane KONSTANTNA tj.

ISTA: dodavanje reaktanta ili odvođenje produkta uzrokuje povećanje ravnotežnih koncentracija (ostalih) produkata tj. smanjenje ravnotežnih koncentracija (ostalih) reaktanata (kažemo: ravnoteža se pomiče prema produktima ili "u desno"), smanjenje koncentracije reaktanta ili dodavanje produkta uzrokuje smanjenje ravnotežnih koncentracija (ostalih) produkata tj. povećanje ravnotežnih koncentracija (ostalih) reaktanata (kažemo: ravnoteža se pomiče prema reaktantima ili "u lijevo")

2) ostali utjecaji na položaj ravnoteže:

– **tlak** – povećanjem tlaka ravnoteža se pomiče prema onoj strani na kojoj ima manje plinovitih čestica, a smanjenjem tlaka obrnuto (jer plinovi teže zauzeti što veći volumen, a tlak ih u tome sprečava)

– **temperatura** – povećanjem temperature ravnoteža se pomiče u onom smjeru u kojem je reakcija endotermna (u endotermnim reakcijama se "troši" tj. veže energija), dakle povećanjem temperature ravnoteža endotermne reakcije ($\Delta_r H > 0$) pomiče se prema produktima a egzotermne ($\Delta_r H < 0$) prema reaktantima, a smanjenjem temperature obrnuto

☑ Zadaci

- Reakcija $2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$ je egzotermna i $\text{MnO}_2(s)$ joj je katalizator. Što od navedenog će povećati brzinu te reakcije?
 - povišenje temperature
 - povećanje reakcijske površine $\text{MnO}_2(s)$
 - samo 1
 - samo 2
 - i 1 i 2
 - ni 1 ni 2
- Za reakciju $2\text{CCl}_4(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{COCl}_2(g) + 2\text{Cl}_2(g)$ ispravan izraz za konstantu ravnoteže K_c je:
 - $K_c = \frac{[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{CCl}_4][\text{O}_2]}$
 - $K_c = \frac{2[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{CCl}_4][\text{O}_2]}$
 - $K_c = \frac{[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^2}{[\text{CCl}_4][\text{O}_2]}$
 - $K_c = \frac{[\text{COCl}_2]^2[\text{Cl}_2]^2}{[\text{CCl}_4]^2[\text{O}_2]}$
- Za reakciju $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$, $\Delta H^\circ < 0$, koja promjena/e će povećati udio $\text{SO}_3(g)$ in ravnotežnoj smjesi?
 - povećanje tlaka
 - povećanje temperature
 - dodatak katalizatora
 - samo 1
 - samo 3
 - samo 1 i 2
 - 1, 2 i 3
- U ravnotežnom stanju:
 - Sve reakcije prestaju.
 - Reakcija je završena (prisutni su samo produkti).
 - Brzine napredne i povratne reakcije su jednake.
 - Količina prisutnih produkata je jednaka količini prisutnih reaktanata.
- Većina enzima su po kemijskoj građi:
 - ugljikohidrati
 - lipidi
 - nukleinske kiseline
 - proteini
- Na brzinu nepovratne kemijske reakcije može utjecati sve navedeno OSIM:
 - dodatak katalizatora
 - uklanjanje produkata
 - povećanje temperature
 - smanjenje koncentracije reaktanata
- Katalizator ubrzava kemijsku reakciju tako što:
 - pomiče ravnotežu.
 - povećava energiju aktivacije.
 - smanjuje reakcijsku entalpiju.

- D. omogućava drugi (energetski povoljniji) reakcijski put.
 - E. povećava prosječnu kinetičku energiju reaktanata.
 - F. povećava broj sudara između reaktanata.
 - G. smanjuje energetska razliku između reaktanata i produkata.
8. Što od navedenog (2 odgovora) nema utjecaj na kemijsku ravnotežu pri reakciji pirolize CaCO_3 ?
- A. promjena temperature
 - B. promjena tlaka
 - C. dodatak katalizatora
 - D. odvođenje CO_2
 - E. upotreba veće početne količine vapnenca
9. Kad se 100 mL HCl koncentracije $1,0 \text{ mol/dm}^3$ doda komadiću CaCO_3 mase 2,0 g, CO_2 se oslobađa određenom brzinom. Koja od promjena u tom eksperimentu NEĆE povećati **brzinu** oslobađanja CO_2 ?
- A. dodavanje 100 mL HCl koncentracije $2,0 \text{ mol/dm}^3$ a ne $1,0 \text{ mol/dm}^3$
 - B. **zagrijavanje** 100 mL HCl koncentracije $1,0 \text{ mol/dm}^3$ prije dodavanja na CaCO_3
 - C. **usitnjavanje** CaCO_3 u prah prije dodavanja 100 mL HCl koncentracije $1,0 \text{ mol/dm}^3$
 - D. dodavanje **150** mL HCl koncentracije $1,0 \text{ mol/dm}^3$ a ne 100 mL

Rješenja

- 1. C
- 2. D
- 3. A
- 4. C
- 5. D (napomena: za enzim nije nužan uvjet da bude protein, manji broj enzima su RNA)
- 6. B
- 7. D
- 8. C, E
- 9. D

☑ Za reakciju $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta_r H^\circ < 0$, povišenjem temperature:

- A. reakcija se ubrzava i u ravnoteži je prisutno više produkta;
- B. reakcija se ubrzava i u ravnoteži je prisutno više reaktanata;
- C. reakcija se usporava i u ravnoteži je prisutno više produkta ;
- D. reakcija se usporava i u ravnoteži je prisutno više reaktanata

Rješenje: B

☑ Topljivost srebrova klorida u otopini srebrova nitrata, u odnosu na čistu vodu, je:

- A. manja; B. veća; C. jednaka; D. manja, jednaka ili veća ovisno o temperaturi

Rješenje: A

2.7. Kiseline, baze i soli

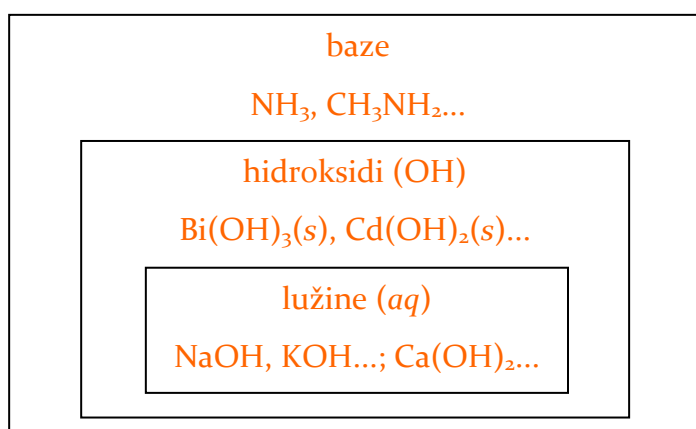
a. Arrheniusova teorija

Kiseline – u vodenoj otopini povećavaju koncentraciju H^+ (vodikovih kationa tj. protona ili hidrona¹²; $= H_3O^+$ oksonijevih¹³) iona – sadrže H u svojoj formuli, npr. $H_3PO_4(aq)$

Lužine – u vodenoj otopini (*aq*) povećavaju koncentraciju OH^- (hidroksidnih) iona – sadrže OH u svojoj formuli, npr. $KOH(aq)$

Hidroksidi – tvari koje sadrže hidroksidne OH^- ione – uglavnom sve što ima OH u svojoj formuli a ne spada u organske tvari, točnije sve jednostavnije ionske tvari koje sadrže OH

Baze – tvari koje kad bi bile u vodenoj otopini, bile bi lužine (čak i ako nisu stvarno topljive u vodi), npr. $Ca(OH)_2(s)$ – razlika između lužine i baze (u ovoj teoriji) je samo to što lužine moraju biti u *aq*, a baze su u bilo kojem stanju (kiseline se također odnose na sva stanja, ali u praktičnom smislu Arrheniusove kiseline uvijek su *aq*) – baze ne sadrže nužno OH (npr. NH_3 je baza)



b. Brønsted–Lowryeva teorija

U ovoj teoriji kiseline i baze definirane su relativno, jedne u odnosu na druge – u svakoj kiselobaznoj reakciji jedan reaktant je kiselina a drugi baza, ista tvar u različitim reakcijama može biti u nekima kiselina a u nekima baza.

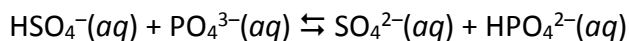
kiseline – daju H^+ ("proton–donor")

¹² Proton je samo vodikov izotop $^1H^+$ a pojam hidron obuhvaća katione svih vodikovih izotopa, ali uobičajeno je govoriti proton kad god nije ključno naglasiti tu razliku.

¹³ H^+ ne mogu postojati sami za sebe nego su u vodenim otopinama uvijek spojeni s H_2O u H_3O^+ (a zapravo obično s više molekula vode u npr. $H_9O_4^+$), ali često ih je praktičnije promatrati same.

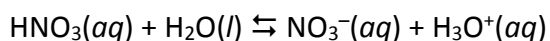
baze – primaju H^+ ("proton–akceptor")

Reakcija između kiseline i baze: H^+ prelazi s čestice kiseline na česticu baze – iz kiseline nastaje konjugirana baza, a iz baze konjugirana kiselina (dakle konjugirana baza ima u sebi jedan H^+ manje, konjugirana kiselina ima u sebi jedan H^+ više)

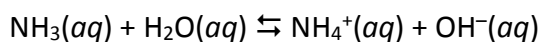


kiselina baza konjugirana baza konjugirana kiselina

Najčešće je jedna od tih čestica voda:



K B KB KK



B K KK KB

Spontano¹⁴ uvijek iz jače kiseline i jače baze nastaje slabija kiselina i slabija baza – pH se približava neutralnom (7), zato se ta reakcija između kiseline i baze naziva neutralizacija.

Jake kiseline: 👁 halogenovodične (HI, HBr, HCl, **ne** i HF), HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$

Jake baze: 👁 hidroksidi alkalijskih metala (najčešće: NaOH, KOH), hidroksidi zemnoalkalijskih metala (najčešće $Ca(OH)_2$)

Sve ostalo što ima H ili OH (a da nije organski spoj – karboksilne kiseline imaju OH ali su, očito, kiseline!, a ugljikovodici u "normalnim" kiselobaznim reakcijama uopće ne reagiraju jer je C–H veza prejaka) smatrajte slabim kiselinama/bazama (**amonijak i amini su također baze makar nemaju OH**).

¹⁴ Spontano = "samo od sebe", spontana reakcija odvija se bez dovođenja energije iz drugog izvora – budući da se u srednjoj školi uglavnom proučavaju pojedinačne reakcije bez vanjskih utjecaja (iznimka je elektroliza), spontana reakcija obično se može poistovjetiti s moguća reakcija, reakcija koja se odvija.

pH vrijednost = logaritam množinske koncentracije H^+ (u mol/dm³) pomnožen s -1 (da bude u svim "normalnim" slučajevima pozitivan) \rightarrow što ima više H^+ , pH je manji, dakle manji pH = kiseli (a veći pH = lužnati/bazični)

pH < 7 \rightarrow kiseline

pH > 7 \rightarrow lužine

pH vodenih otopina soli: sol slabe kiseline i jake baze = bazična, sol jake kiseline i slabe baze = kisela (ono što je jače prevladava ☺), sol jake kiseline i jake baze = neutralna ("poništavaju se"), sol slabe kiseline i slabe baze = ovisi koja je jača (čiji pK_a je dalji od 7 – kiseline imaju pK_a manji od 7, a baze veći, pri čemu je K_a konstanta ravnoteže za disocijaciju kiseline tj. reakciju $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$), no zapravo do odstupanja pH od neutralnog dolazi zbog hidrolize iona koji potječu iz slabih kiselina ili baza.

Kad se piše hidroliza soli, piše se za svaki ion koji potječe iz slabe kiseline ili slabe baze – hidrolizom aniona iz slabe kiseline nastaje ta kiselina i OH^- , a kationa iz slabe baze ta baza i H^+ .

☞ npr. CH_3COONa je sol slabe kiseline CH_3COOH i jake baze $NaOH$

$CH_3COONa(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$ (disocijacija – potpuna reakcija)

$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$ (hidroliza – ravnotežna reakcija)

$FeCl_3$ je sol jake kiseline HCl i slabe baze $Fe(OH)_3$

$FeCl_3(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq)$ (disocijacija – potpuna reakcija)

$Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+(aq) + H_3O^+(aq)$

ili $Fe^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+}(aq) + H^+(aq)$

(hidroliza – ravnotežna reakcija)

Za katione prijelaznih metala i aluminija hidroliza se može prikazati i u koordinacijskom obliku, obliku akva kompleksa (ti kationi u vodenim otopinama nalaze se okruženi, koordinativnom vezom povezani s molekulama vode – najčešće 6 molekula raspoređenih u oktaedar):

☞ $[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$

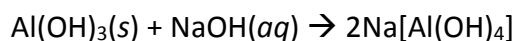
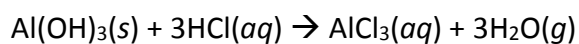
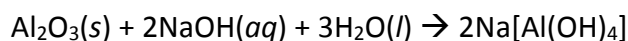
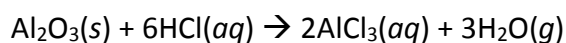
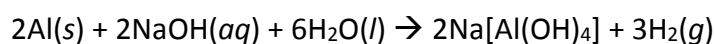
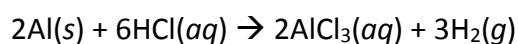
$[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H^+(aq)$

Kiseli oksidi – njihovim otapanjem u vodi nastaju kiseline = većina oksida nemetala: ☞ CO_2 , P_2O_5 , N_2O_5 , SO_2 , SO_3 . Središnji element je uvijek jednakovalentan (jednak oksidacijski broj) u oksidu i odgovarajućoj kiselini.

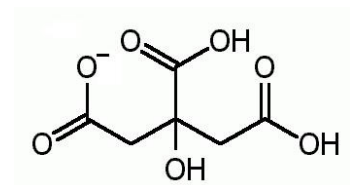
Bazični oksidi – njihovim otapanjem u vodi nastaju lužine = oksidi metala: ☞ MgO, CaO, BaO, FeO, Fe₂O₃...

Neutralni oksidi (☞ npr. CO) tj. neutralne tvari općenito ne otapaju se primjetno u vodi ili su njihove vodene otopine neutralne.

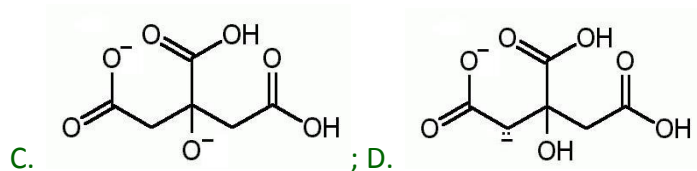
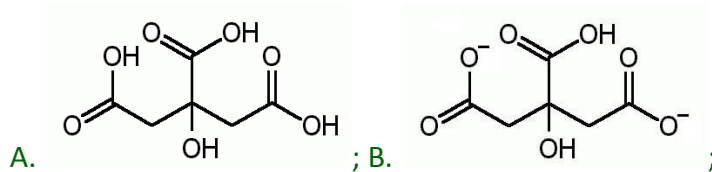
Amfoterne tvari: mogu biti kiseline ili baze, ovisno s kojim tvarima reagiraju, dakle reagiraju u kiselobaznim reakcijama i s uobičajenim kiselinama i s uobičajenim bazama – ☞ npr. H₂O, Al(OH)₃ (i Al i Al₂O₃), Zn(OH)₂ (i Zn i ZnO), Cr(OH)₃ (i Cr i Cr₂O₃)... Amfoterni metali, oksidi i hidroksidi netopljivi su u vodi pri pH≈7, a "otapaju se" i pri višem i pri nižem pH:



☑ 1. Struktura dihidrogencitratnog aniona je:



Struktura njegove Brønsted–Lowryjeve konjugirane baze je:



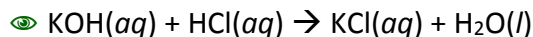
2. Koja od navedenih čestica nije bazična?

A. CH₃NH₂; B. (CH₃)₂NH; C. (CH₃)₃N; D. (CH₃)₄N⁺

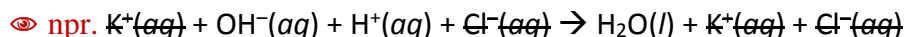
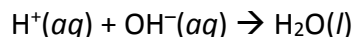
Rješenja: 1. B; 2. D

c. Kiselo–bazne reakcije

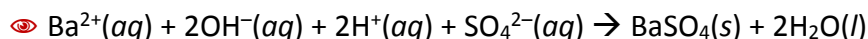
1. kiselina + baza → sol + voda = neutralizacija



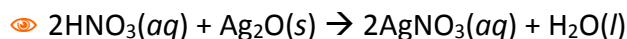
zapravo se reakcija odvija samo između H^+ i OH^- iona, a ostali se samo formalno prerasporede (u stvarnosti se ni ne prerasporede jer nisu u kristalnoj rešetci nego u vodenoj otopini pa su ionako izmiješani), pa se svaka neutralizacija može pisati:



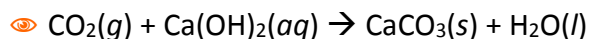
osim ako nastaje netopljiva sol:



2. kiselina + bazični oksid → sol + voda

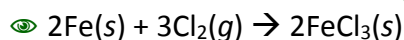


3. kiseli oksid + baza → sol + voda

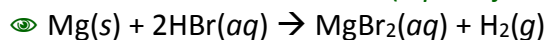


Osim kiselo–baznim reakcijama, soli se mogu dobiti i redoks–reakcijama:

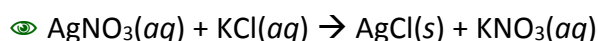
1. metal + nemetal → sol(s)



2. metal + kiselina → sol(aq ako je topljiva, s ako je netopljiva) + vodik



i reakcijama dvostruke izmjene – od dvije topljive soli unakrsnom izmjenom iona nastaje jedna topljiva i jedna netopljiva



d. Kiselo–bazni indikatori

Kiselo–bazni indikator ili pH–indikator je tvar koja poprima različitu boju pri pH iznad odnosno ispod određene vrijednosti ("jedne boje je u kiselom, druge u lužnatom") – složena slaba (da je jaka, previše bi i sama utjecala na pH) organska kiselina ili baza čiji konjugirani oblik ima različitu boju.

Promjene boja kiselo–baznih indikatora:

– metiloranž: crven u kiselom, narančast u neutralnom, žut u lužnatom

– fenolftalein: bezbojan u kiselom i neutralnom, ružičast u lužnatom

– bromtimolplavo: žuto u kiselom, zeleno u neutralnom, plavo u lužnatom

– ekstrakt crvenog kupusa: crven u kiselom, ljubičast u neutralnom, plav pa zelen pa žut u lužnatom



– univerzalni indikator: crven pa narančast u kiselom, žut u neutralnom, zelen pa plav u lužnatom



– lakmus: plavi pocrveni u kiselom, crveni poplavi u lužnatom

✎ ostale forumule, primjeri i zadaci za računanje dani su u poglavlju Računanje u kemiji

☑ Zadaci

- Otapanjem koje od navedenih tvari u vodi nastaje kisela otopina?
 - CO_2
 - Ar
 - NH_3
 - CH_4
- Od otopina navedenih soli iste koncentracije, koja je najviše lužnata?
 - KNO_3
 - MgCl_2
 - NH_4Cl
 - NaNO_2
- Među otopinama navedenih oksida jednake koncentracije, koja je najkiselija?
 - BaO
 - BaO_2
 - SO_2
 - SO_3
- Reakcije dihidrogenfosfatnog iona u vodi:
$$\text{H}_2\text{PO}_4^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq), K = 6.2 \cdot 10^{-8}$$
$$\text{H}_2\text{PO}_4^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4(aq) + \text{OH}^-(aq), K = 1.6 \cdot 10^{-7}$$

Koja je konjugirana baza H_2PO_4^- ?

 - $\text{HPO}_4^{2-}(aq)$
 - $\text{H}_2\text{O}(l)$


- C. $\text{OH}^-(aq)$
 D. $\text{H}_3\text{PO}_4(aq)$
5. Vodena otopina koje od navedenih soli je najkiselija?
 A. NaCl
 B. NaNO_2
 C. NH_4Cl
 D. NH_4NO_2
6. Među vodenim otopinama navedenih soli koncentracije $0,10 \text{ mol/dm}^3$, koja je najkiselija?
 A. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
 B. NaCN
 C. KNO_3
 D. AlCl_3
7. Vodena otopina koje od navedenih soli (koncentracije $1,0 \text{ mol/dm}^3$) ima pH manji od 7?
 A. NaCl
 B. NH_4Br
 C. KF
 D. NaO_2CCH_3

Rješenja

1. A
 2. D
 3. D
 4. A
 5. C
 6. D
 7. B

2.8. Redoksi

= redoks–reakcije = reduksijsko–oksidacijske reakcije → reakcije u kojima se mijenja oksidacijski broj (= reakcije u kojima dolazi do izmjene elektrona među atomima)

Nisu sve kemijske reakcije redoksi! One koje nisu (u kojima se nijednoj tvari ne mijenja oksidacijski broj, npr. kiselo–bazne reakcije,  vidi Kiselo–bazne reakcije pod Kiseline, baze i soli), izjednačavamo "običnim" "brojanjem atoma".

Oksidacijski broj (obično se označava rimskom brojkom¹⁵, ali ne bi smjelo biti greška označiti "običnom") može se zamisliti kao nabojni broj koji bi taj atom imao kad bi sve njegove veze bile ionske. Oksidacijski broj iznosi za:

¹⁵ Problem kod označavanja rimskom brojkom je što Rimljani nisu imali nulu, pa se smatra da bi u tom slučaju "nula" trebalo pisati riječima, što smatram ružnim i nepraktičnim.

- elementarne tvari: 0
- kisik u spojevima: većinom $-II$ (osim u: peroksidima $-I$, superoksidima $-1/2$, F_2O II)
- vodik u spojevima: većinom I , osim u hidridima metala (I . i II . skupine) $-I$

Zbroj svih oksidacijskih brojeva u molekuli = 0

Zbroj svih oksidacijskih brojeva u ionu = nabojni broj tog iona \rightarrow npr. alkalijski metali I , zemnoalkalijski II , aluminij III (i u kovalentnim spojevima), halogenidi $-I$, ali isto vrijedi i za višeatomne ione.

Da bi se prema tome odredio nepoznati oksidacijski broj jednog elementa u jedinki (molekuli, formulskoj jedinki ili ionu) u kojoj su nam poznati (prema ovim pravilima) oksidacijski brojevi svih ostalih elemenata, može se postaviti jednadžba oblika:

poznati oksidacijski broj jednog atoma \cdot broj takvih atoma + poznati oksidacijski broj jednog atoma \cdot broj takvih atoma + ... + nepoznati oksidacijski broj \cdot broj takvih atoma = naboj jedinice

👁 Primjeri:

1) $SO_3 \rightarrow$ znamo da je kisik -2 , ne znamo oks. broj sumpora

$$x + 3 \cdot (-2) = 0 \rightarrow x = 6$$

2) $NaClO_4 \rightarrow$ znamo da je Na 1 (1 . skupina!), O -2 , treba odrediti Cl

$$1 + x + 4 \cdot (-2) = 0 \rightarrow x = 7$$

3) NO_3^-

$$x + 3 \cdot (-2) = -1 \rightarrow x = 5$$

4) NH_4^+

$$x + 4 = 1 \rightarrow x = -3$$

5) Fe_2O_3

$$2x + 3 \cdot (-2) = 0 \rightarrow x = 3$$

6) $Cr_2O_7^{2-}$

$$2x + 7 \cdot (-2) = -2 \rightarrow x = 6$$

Najopćenitije pravilo (za određivanje oksidacijskih brojeva iz strukturne formule): svakom elementu se za svaki elektron manjka i svaku vezu s elektronegativnijim elementom dodaje 1 u oksidacijski broj, a za svaki elektron viška i svaku vezu s manje elektronegativnim elementom oduzima 1 (za vezu s istim elementom se ne dodaje ni ne oduzima), 👁 npr. ugljik

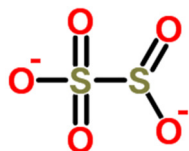
u HCOOH (mravlja kiselina) ima oksidacijski broj 2 jer je vezan s dvije veze s jednim kisikom i još jednom vezom s drugim kisikom, dakle s ukupno 3 veze s kisikom koji je elektronegativniji, a jednom vezom s vodikom koji je manje elektronegativan. Može se pamtiti da elektronegativniji element (🌟 vidi definiciju elektronegativnosti pod Periodičnost atomskih svojstava) dobiva elektrone koji su negativni pa postaje negativniji dakle dobiva minus u oksidacijski broj (jedan minus za svaki elektron). Fluor kao najelektronegativniji element u svim spojevima ima oksidacijski broj $-I$.

☑ Koliki je prosječni oksidacijski broj sumpora u $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$?

A. 2; B. 3; C. 4; D. 5

Rješenje: B

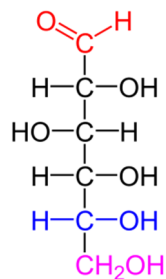
☑ Koliki su oksidacijski brojevi sumpora u $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (na slici)?



A. 4, 4; B. 6, 4; C. 5, 3; D. 4, 2

Rješenje: C

☑ Koji od navedenih oksidacijskih brojeva nema niti jedan od atoma ugljika u glukozi (na slici)?



A. -1 ; B. 0; C. 1; D. 2

Rješenje: D

Oksidacija **O**tpuštanje elektrona ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$),

Redukcija **p**rimanje elektrona ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$)

Oksidacija je povećanje **oksidacijskog** broja (a redukcija smanjenje).

Pri redoks–reakciji uvijek se događa i oksidacija i redukcija (ukupni porast oksidacijskog broja nečega jednak je ukupnom smanjenju oksidacijskog broja nečeg drugog), jednadžbe samo oksidacije ili samo redukcije sadrže elektrone i nazivaju se jednadžbe polureakcija.

oksidans (oksidacijsko sredstvo) – da bi oksidirao nešto drugo, **reducira se**

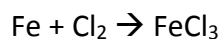
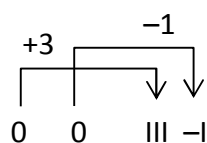
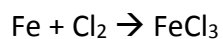
reducens (redukcijsko sredstvo) – da bi reducirao nešto drugo, **oksidira se**

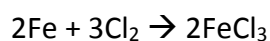
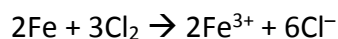
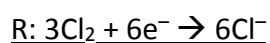
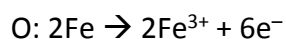
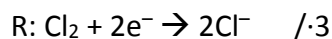
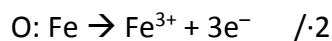
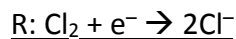
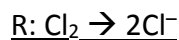
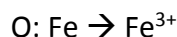
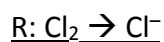
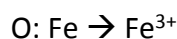
Kako izjednačiti redoks?

Prvo odrediti kojim se sve elementima mijenja oksidacijski broj (ako se smanjuje → redukcija, ako povećava → oksidacija) i za koliko (ako nije odmah vidljivo koji su to, odrediti oksidacijske brojeve svih atoma s obje strane jednadžbe). Prema tome napisati jednadžbe polureakcija (oksidacije i redukcije), pri čemu se ionske tvari (**samo one topive u vodi ako je riječ o redoksu u vodenj otopini**) rastave na ione i u polureakciji piše samo onaj ion koji sadrži atom koji mijenja oksidacijski broj. U svaku jednadžbu polureakcije prvo dodati odgovarajući broj elektrona (promjena oksidacijskog broja jednog atoma × koliko ima takvih atoma), zatim po potrebi dodavanjem nabijenih čestica (najčešće H^+ ili OH^-) izjednačiti naboje (zbroy svih naboja s jedne strane strelice (polu)reakcije je uvijek jednak zbroju svih naboja s druge strane strelice (polu)reakcije). Provjeriti jesu li time izjednačeni svi atomi (da u polureakciji ima jednako atoma istog elementa s jedne i s druge strane strelice), ako nisu dodati odgovarajući broj neutralnih čestica (najčešće H_2O) da budu izjednačeni.

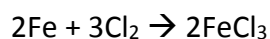
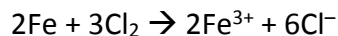
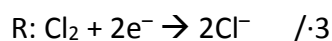
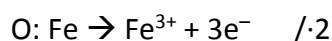
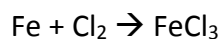
Kad su jednadžbe polureakcija izjednačene, pomnožiti ih tako da se u oksidaciji otpusti onoliko elektrona koliko se u redukciji primi te ih zbrojiti (pri čemu se elektroni "pokrate"). Konačno po potrebi spojiti ione u odgovarajuće tvari, eventualno dodajući ione koji su prisutni u početnoj jednadžbi, a ne sudjeluju u polureakcijama. Na kraju uvijek provjeriti da u konačnoj jednadžbi ima jednako svih istih atoma s obje strane i da je zbroj naboja s obje strane isti (najčešće, ali ne nužno, 0).

Primjer (korak po korak):

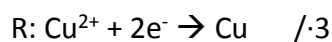
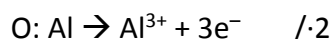
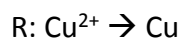
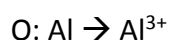
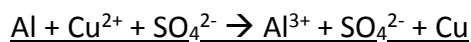
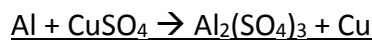
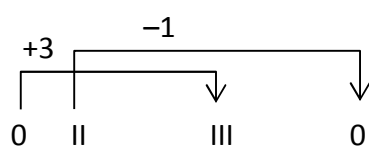
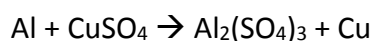




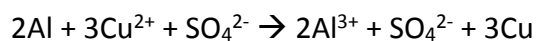
Nakon što se uvježba, obično se sve piše samo kao:

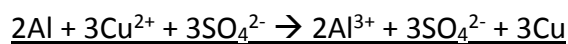


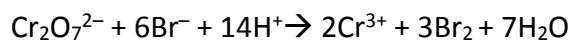
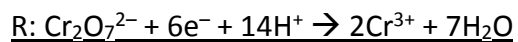
👁️ **Primjer 2 (s ionima koji ne sudjeluju u polureakcijama):**



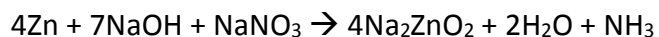
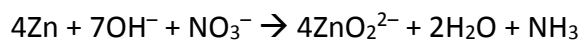
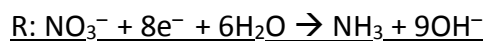
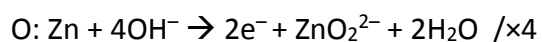
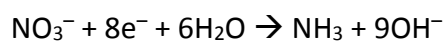
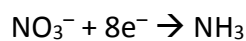
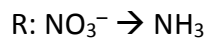
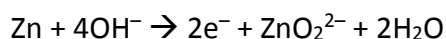
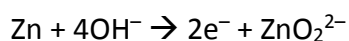
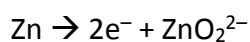
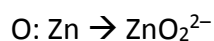
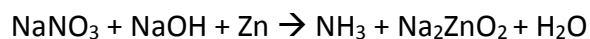
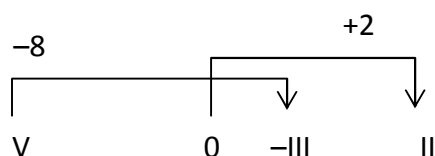
$2\text{Al} + 3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cu}$ (jednadžba je izjednačena, ali sad još trebamo vratiti u nju sulfatne ione koji ne sudjeluju u polureakcijama, kako bismo imali sve neutralne jedinke)







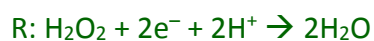
👁 Primjer u lužnatom:



Za maturu nije potrebno znati predvidjeti produkte redoks–reakcija, osim onih najjednostavnijih tj. poznatih i/ili uz pomoć, nego samo izjednačiti.

Redoksi s vodikovim peroksidom (može se i oksidirati i reducirati, i u kiselom i u lužnatom):

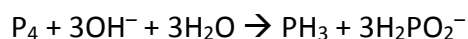
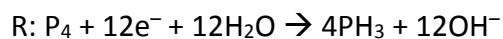
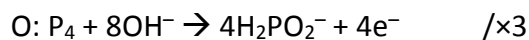
H⁺



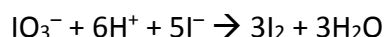
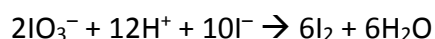
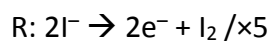
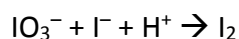
OH⁻



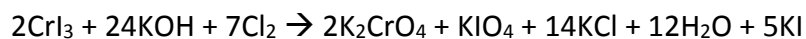
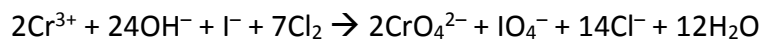
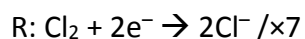
☞ Disproporcioniranje – ista tvar se i oksidira i reducira:



☞ Sinproporcioniranje/konproporcioniranje – ista tvar je i produkt oksidacije i produkt redukcije:



☞ "Složeni" redoksi – više tvari se oksidira ili se više tvari reducira – ukupan broj elektrona koji sudjeluje u redukcijama mora biti jednak ukupnom broju elektrona koji sudjeluje u oksidacijama:



Primjeri – još neke neizjednačene polureakcije (u izjednačenoj jednadžbi trebaju biti elektroni) koje se često pojavljuju, za izjednačiti za vježbu (slobodno ih za vježbu i međusobno kombinirajte u pune reakcije, iako u stvarnosti nisu sve kombinacije smislene; za provjeru, osim samoprovjere brojanjem svih pojedinih vrsta atoma na obje strane, tada možete koristiti web-stranice koje izjednačavaju svaku izjednačivu i dobro upisanu jednadžbu reakcije, npr. <http://www.webqc.org/balance.php>):

Oksidansi – polureakcije redukcije:

(kalijev) permanganat u kiselom: $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

(kalijev) permanganat u lužnatom: $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{OH}^-$

dikromat u kiselom: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

u lužnatom je kromat*: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^{-**} + \text{OH}^-$

* = reakcija prijelaza dikromata u kromat je $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ odnosno

kromata u dikromat $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (to naravno nisu redoksi, oksidacijski broj kroma ostaje isti)

** = krom je amfoteran (kao aluminij, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ je analogan $\text{Al}(\text{OH})_4^-$)

ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , ClO^- , $\text{Cl}_2 \rightarrow$ najčešće svi idu skroz u Cl^- (analogno i s bromom i jodom, u pravilu u lužnatom)

koncentrirana $\text{HNO}_3(aq)$: $\text{NO}_3^- + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

razrijeđena $\text{HNO}_3(aq)$ u većini slučajeva: $\text{NO}_3^- + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Reducensi – polureakcije oksidacije:

oksalna kiselina: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$

oksalat (anion – u lužnatom ne može biti kiselina!) u lužnatom: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$

tiosulfat: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

(većina čestih i jednostavnijih oksidacija su one trivijalne – metala u kation, te organske – npr. alkohola u aldehyd, keton ili karboksilnu kiselinu, koje potražite u poglavlju Važnije organske reakcije)

☒ Zadaci

1. Koji element se oksidira u reakciji etena i vodene otopine kalijevog permanganata?
 - A. ugljik
 - B. vodik
 - C. kalij
 - D. mangan
 - E. kisik
2. Ispravno je napisana jednačina:
 - A. $2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 - B. $2\text{MnO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 - C. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
 - D. $2\text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 6\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$
 - E. sve od navedenih
3. Kad se jednačina $_\text{ClO}_3^- + _\text{I}^- + _\text{H}^+ \rightarrow _\text{Cl}^- + _\text{I}_2 + _\text{H}_2\text{O}$ izjednači, koliki je odnos koeficijenata H^+/I_2 ?

- A. 2/1
B. 3/1
C. 6/1
D. neki drugi
4. Kad se jednađba $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ izjednači najmanjim cjelobrojnim koeficijentima, koji je koeficijent ispred H^+ ?
- A. 1
B. 6
C. 8
D. 16
5. $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Koliki je koeficijent uz $\text{H}^+(\text{aq})$ kad se jednađba izjednači najmanjim cjelobrojnim koeficijentima?
- A. 2
B. 4
C. 6
D. 8
6. $\text{ClO}_3^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Br}_2$
1) Što je redukcijsko sredstvo?
- A. ClO_3^-
B. Br^-
C. Cl_2
D. Br_2
- 2) Kad se jednađba reakcije izjednači, u kojem su međusobnom omjeru koeficijenti $\text{Br}^-/\text{ClO}_3^-$?
- A. 1/1
B. 2/1
C. 3/1
D. 5/1
7. $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
Koliki je koeficijent ispred H^+ kad se jednađba polureakcije izjednači najmanjim cjelobrojnim koeficijentima?
- A. 2
B. 4
C. 6
D. 8

Rješenja

1. A
2. C
3. A
4. B
5. D
6. 1) B, 2) D
7. B

☑ Jednadžba polureakcije oksidacije klora u lužnatoj otopini je:



A. 1; B. 2; C. 3; D. 4

Rješenje: B

2.9. Elektrokemija – elektrolizni i galvanski članci

Sve glavne reakcije u elektroliznim i galvanskim člancima su redoks–reakcije. **Galvanski članak** je uređaj u kojem se kemijska energija iz spontane (pogodne, koja se odvija sama od sebe) redoks–reakcije pretvara u električnu tako što elektroni oslobođeni u oksidaciji putuju kroz metalni vodič do mjesta gdje se vežu u redukciji (elektroni u gibanju čine električnu struju). **Elektrolizni članak** je, obrnuto, uređaj u kojem se električna energija pretvara u kemijsku tako što se električnom strujom dovode elektroni i energija za nespontanu (dakle samu po sebi nemoguću) redoks–reakciju.

vodič I. reda – u njemu električnu struju predstavlja gibanje elektrona = metal (ili polumetal)

vodič II. reda – u njemu električnu struju predstavlja gibanje iona = elektrolit (otopina, gel ili talina)

inertna elektroda = elektroda čija čvrsta faza ne sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji, npr. grafit ili platina

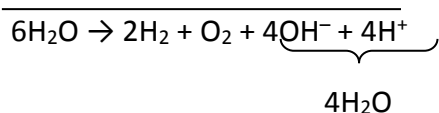
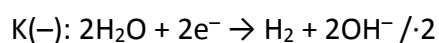
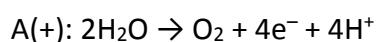
Katoda je elektroda na kojoj se odvija **R**edukcija, **A**noda je elektroda na kojoj se odvija

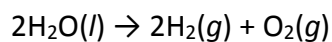
Oksidacija (uvijek – i u elektrolizi i u galvanskim člancima!)

U elektrolizi u otopini elektrolita **kationi putuju prema katodi** (pozitivni su pa trebaju primiti elektrone → **katoda je negativna elektroda** pa privlači pozitivne katione), **anioni prema anodi** (negativni su pa trebaju otpustiti elektrone → **anoda je pozitivna elektroda** pa privlači negativne anione).

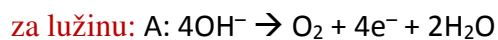
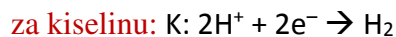
U galvanskim člancima je obrnuto: katoda je pozitivna, a anoda negativna elektroda.

Elektroliza vode:





Pri elektrolizi vodene otopine kiseline (☞ npr. H_2SO_4) ili lužine (☞ npr. NaOH) ne mogu nastati "suprotni" ioni (OH^- u kiselom, H^+ u lužnatom), nego umjesto toga na toj elektrodi reagira "vodeni" dio kiseline ili lužine (jer tih iona u takvoj otopini ima puno):



(druga polureakcija i ukupna reakcija iste su kao za elektrolizu vode)

Elektroliza **vodenih otopina** kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala i aluminija te složenih (višeatomskih) aniona zapravo je elektroliza vode – na onoj elektrodi na kojoj bi se pri elektrolizi taline iste tvari izlučivala tvar koja potječe iz nekog od tih iona, umjesto toga se izlučuje vodik (katoda) odnosno kisik (anoda).

☞ Primjeri:

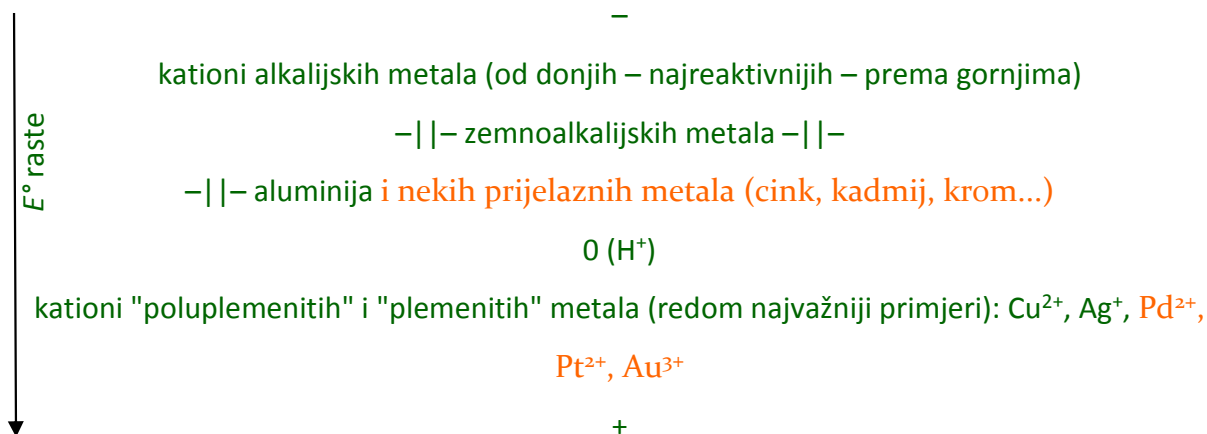
elektroliza vodene otopine:	produkti na katodi	produkti na anodi
$\text{Na}_2\text{SO}_4(aq)$	$\text{H}_2(g), \text{OH}^-(aq)$	$\text{O}_2(g), \text{H}^+(aq)$
$\text{AlCl}_3(aq)$	$\text{H}_2(g), \text{OH}^-(aq)$	$\text{Cl}_2(g)$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(aq)$	$\text{Cu}(s)$	$\text{O}_2(g), \text{H}^+(aq)$

Zato treba uvijek paziti za elektrolizu, osobito halogenida (☞ npr. NaCl , KI , AlBr_3 ... → na anodi se izlučuju odgovarajući halogeni, **osim F_2**), radi li se o talini ili o vodenoj otopini! Iz taline se na katodi izlučuje odgovarajući metal, a iz vodene otopine vodik i OH^- .

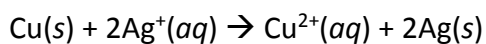
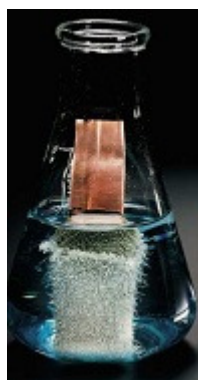
Standardni **redukcijski** potencijal (E°) – znači da je određen za reakciju redukcije – što je pozitivniji, redukcija je spontanija (približno: ako je pozitivan, redukcija je spontanija od redukcije H^+ u vodik, što znači događa se u vodenoj otopini, a ako je negativan, redukcija se ne događa u vodenoj otopini nego se umjesto toga odvija katodna reakcija iz elektrolize vode); za oksidaciju (reakciju u obrnutom smjeru) treba mu obrnuti predznak.

Standardni redukcijski potencijal je napon koji bi se pri standardnim uvjetima (tlak 101325 Pa odnosno po novijem standardu 10^5 Pa, temperatura 25°C tj. 298,15 K) mogao izmjeriti u galvanskom članku kojem je katoda (na katodi se odvija redukcija!) polučlanak kojem pripada taj potencijal, a anoda standardna vodikova elektroda (polučlanak $\text{H}_2|\text{H}^+$ tj. „spužvasta platina“ zasićena vodikom uronjena u vodenu otopinu jake kiseline, točna oznaka te elektrode je: $\text{Pt}(s)|\text{H}_2(g)|\text{H}^+(aq)$) te su koncentracije obiju otopina standardne (1 mol/dm^3).

Voltin niz (= elektrokemijski niz = niz standardnih redukcijskih potencijala metala):



Reaktivniji metali se "bolje osjećaju" u "izreagiranom" (ionskom) obliku, a manje reaktivni u metalnom – reaktivniji metal (s manjim redukcijskim potencijalom) "istiskuje" manje reaktivan (s većim redukcijskim potencijalom) iz otopine njegovih iona, 👁 npr. ako se bakrena žica stavi u otopinu srebrova nitrata, na žici se izlučuju "pahuljice" srebra, a otopina poplavi od Cu²⁺ iona:



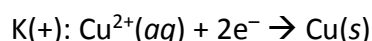
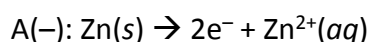
Pri tom procesu zbog kretanja elektrona nastaje električna struja ako se uzme po komad oba metala, urone u otopine svojih iona i povežu vodičem (metalna žica) i elektrolitskim mostom (otopinom ili gelom koji provode električnu struju jer sadrže ione) da se zatvori strujni krug → to je galvanski članak.

Potencijal članka je $E^\circ(\text{članak}) = E^\circ(\text{katoda}) - E^\circ(\text{anoda})$ (potencijali se zbrajaju, ali onom na anodi se mijenja predznak jer se na anodi odvija oksidacija tj. reakcija u obrnutom smjeru nego redukcija). 🌟 Vidi Računanje u kemiji.

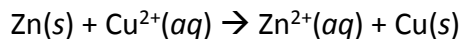
Procesi u galvanskim člancima obrnuti su od procesa u elektrolizi: u elektrolizi električna struja daje energiju za nespontane procese ($E^\circ(\text{članak})$ negativan), a u galvanskim člancima spontani procesi ($E^\circ(\text{članak})$ pozitivan) uzrokuju električnu struju – i elektrode su obrnute nego u elektrolizi: katoda je pozitivna, anoda je negativna – elektroni putuju kroz žicu (vodič I. reda) od anode (gdje nastaju oksidacijom) do katode (gdje su potrebni za redukciju), a kroz elektrolitski (elektrolitni) most (vodič II. reda) anioni (ne nužno isti kao u elektrolitu) putuju u suprotnom smjeru da bi obje otopine ostale neutralne (ovdje "anioni putuju prema anodi, kationi prema katodi" vrijedi za elektrolitski most).

Prikazi galvanskog članka (👁 na primjeru Daniellijevog članka):

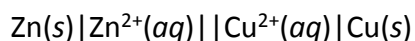
– jednađbe polureakcija:



– zbirna jednađba reakcije:

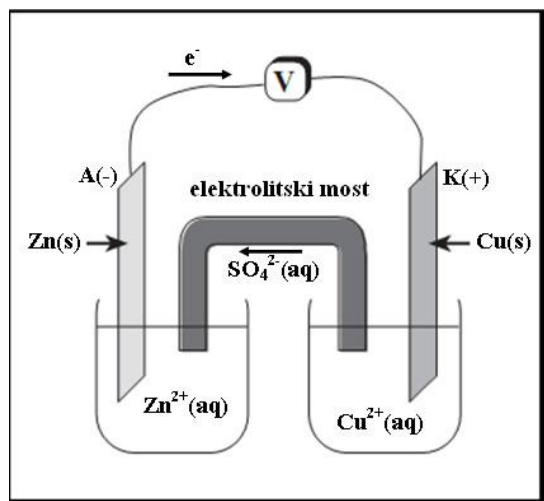


– shematski prikaz (dijagram):

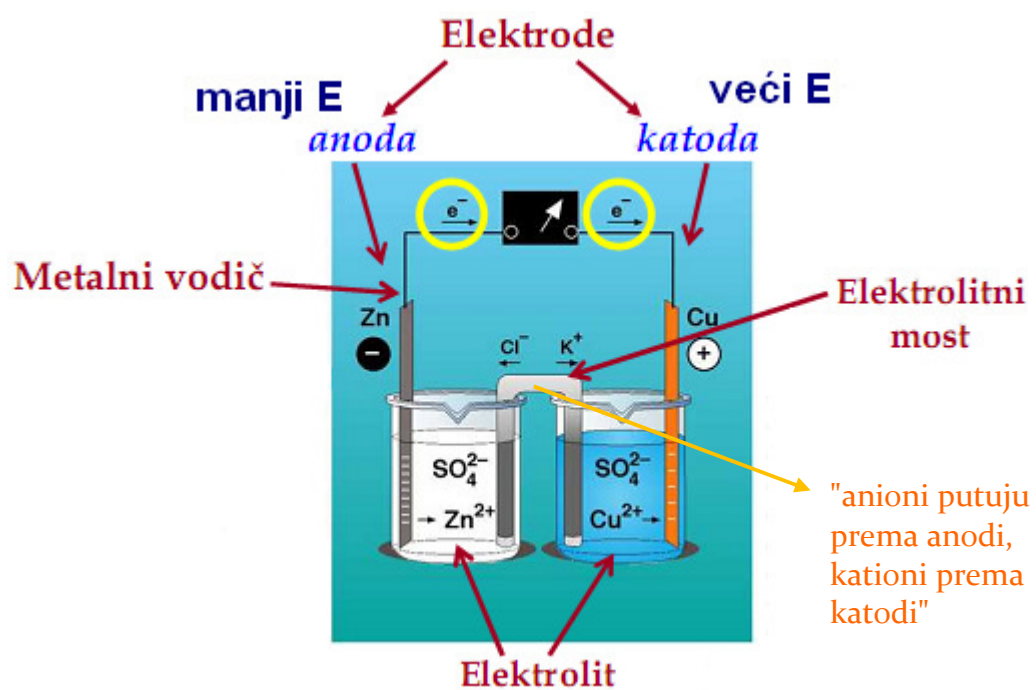


(piše se slijeva nadesno redom kako putuju elektroni, dakle od onog što se oksidira preko onog u što se oksidira preko onog što se reducira do onog u što se reducira; jednostruke crte označavaju granice između elektroda i otopine ("granice faza") a dvostruka elektrolitski most)

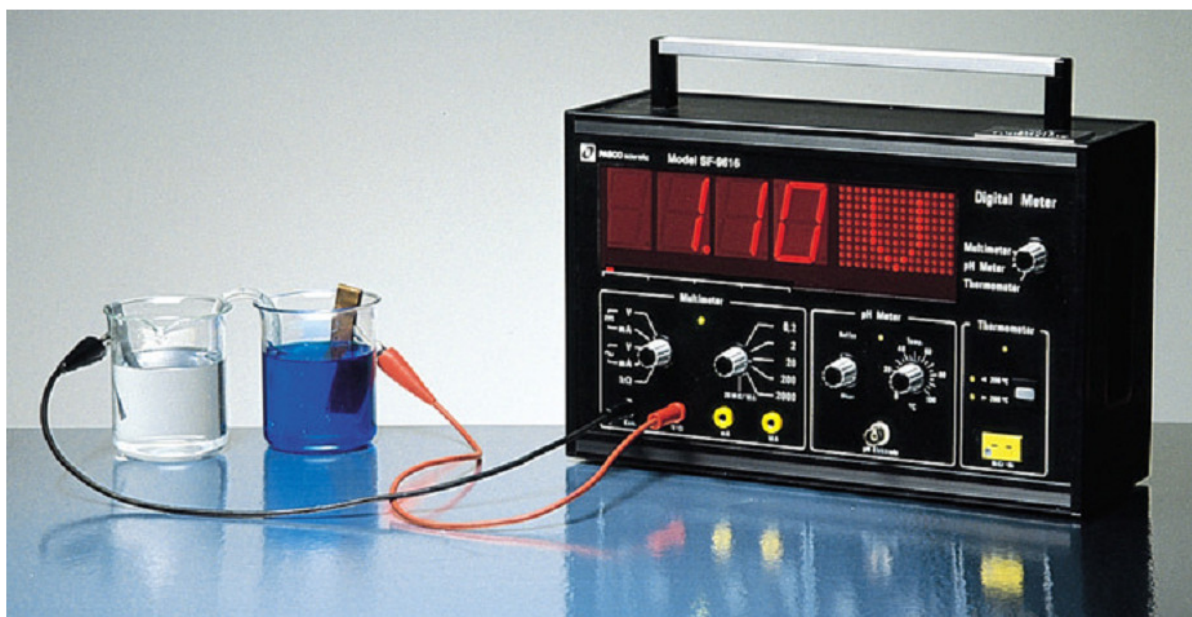
– skica (crtež):

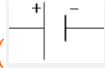


ili detaljnije (složenije):



u stvarnosti to obično izgleda ovako nekako:



V = voltmetar; ako je umjesto V izvor električne struje (), onda je to elektrolizni članak i smjerovi kretanja e^- i aniona te naboji elektroda su obrnuti, elektroliznom članku ne treba elektrolitski most nego su obje elektrode u istoj otopini

Neki uobičajeni galvanski članci (ne očekujem da je potrebno znati napamet od čega se točno sastoje osim Daniellijevog, ali bilo bi dobro znati prepoznati ih i izjednačiti polureakcije):

Daniellijev članak (Cu–Zn, vidi gore)

Leclanchéov članak ("obične baterije" od 1,5 V)

"suhi članak" – ne sadrži tekućinu (nego gel)

katoda: grafitni štapić obavijen smjesom čvrstog MnO_2 i čađe (C)

elektrolit: gel – smjesa NH_4Cl , $ZnCl_2$ i želatine ili škroba

anoda: Zn

reakcije:



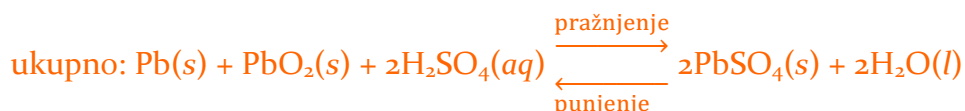
Alkalna baterija = ista reakcija kao u Leclanchéovom članku ali kao elektrolit ima otopinu ($KOH(konc.)$):



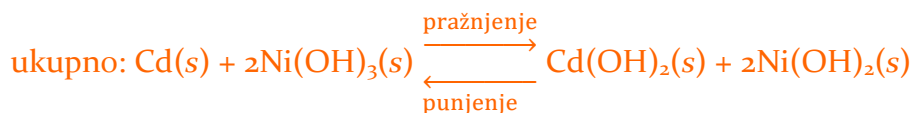
Litijeve baterije = anoda je litij (u litijevim baterijama ne smije biti vode!), a katoda može biti MnO_2 ili razne druge tvari

Akumulatori = reverzibilni galvanski članci (mogu se i prazniti i puniti)

Olovni akumulator



Nikal-kadmijev akumulator ("alkalni akumulator" – elektrolit: $\text{KOH}(\text{aq})$)



Gorivni članci = galvanski članci u kojima se električna energija dobiva oksidacijom goriva koje se stalno dovodi izvana

Gorivni članak vodik–kisik (elektrolit: $\text{KOH}(\text{aq})$, gorivo: $\text{H}_2(\text{g})$)



☒ Zadaci

1. Tijekom elektrolize taline soli, kationi se kreću prema

- A. anodi i reduciraju
- B. anodi i oksidiraju
- C. katodi i reduciraju
- D. katodi i oksidiraju

2. Koja reakcija se zbiva na katodi tijekom elektrolize vodene otopine KCl ?

- A. $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$
- B. $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
- C. $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- D. $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$

3. Točna/e tvrdnja/e o galvanskim člancima je(su):
- 1) oksidacija se odvija na anodi
 - 2) elektroni se kreću od katode prema anodi
- A. samo 1
- B. samo 2
- C. i 1 i 2
- D. ni 1 ni 2
4. U elektrokemijskim člancima katoda je uvijek elektroda na kojoj:
- A. se odvija oksidacija.
- B. se odvija redukcija.
- C. nastaju pozitivni ioni.
- D. nastaju negativni ioni.
5. Tijekom elektrolize razrijeđene vodene otopine sumporne kiseline, što nastaje na anodi?
- A. vodik
- B. sumporovodik
- C. kisik
- D. sumporov dioksid
6. Koji od navedenih metala je najreaktivniji?
- A. srebro
- B. olovo
- C. željezo
- D. cezij
7. Provedi se elektroliza vodene otopine NaI koncentracije $1,0 \text{ mol/dm}^3$ s dodatkom fenolftaleina i škroba.
- A. Napiši jednadžbe polureakcija na:
- i. anodi
 - ii. katodi
- B. Opiši što se može opaziti (vizualno) uz:
- i. anodu
 - ii. katodu

8. Galvanski članak temelji se na polureakcijama:



A. Napiši i izjednači jednadžbu ukupne reakcije koja se odvija u tom članku.

B. Izračunaj standardni potencijal članka.

C. Kojoj se elektrodi tijekom rada članka povećava masa i zašto?

Rješenja

1. C

2. B

3. A

4. B

5. C

6. D

7. a) i. $2\text{I}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$; ii. $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$

b) i. plavo obojenje (zbog reakcije joda i jodidnih iona sa škrobom); ii. ružičasto obojenje (fenolftalein zbog nastanka OH^{-}), mjehurići pina (H_2)

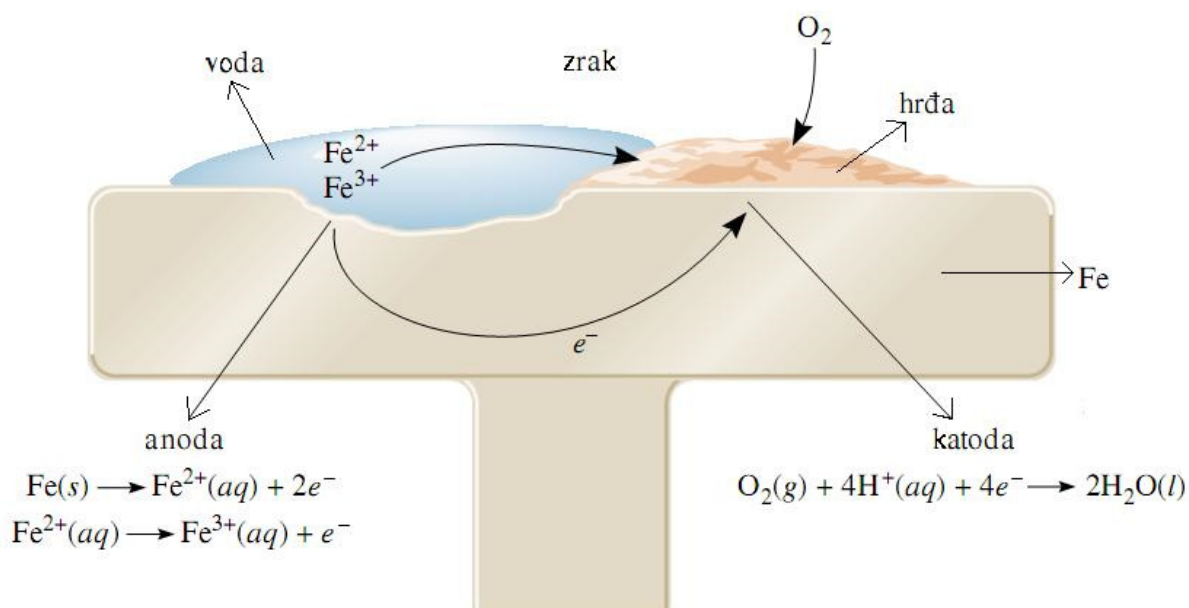
8. a) $3\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cr}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Ni}(\text{s})$; b) 0,508 V; c) katodi, jer se na njoj izlučuje metalni nikal

2.10. Korozija

Korozija je propadanje metala zbog elektrokemijskog procesa (redoks–reakcije). Metali to su podložniji koroziji što imaju niži standardni redukcijski potencijal (što su reaktivniji) (osim nekih na kojima nastane povezani sloj nereaktivnih, nepropusnih oksida, kao što je Al_2O_3 , koji sprečava daljnju koroziju), a nisu joj podložni samo tzv. plemeniti metali (Au, Pt).

Najčešće se misli na koroziju željeza = hrđanje, koja se odvija kad su uz željezo prisutni voda i kisik (željezo posve pod vodom u kojoj nema otopljenog kisika ne bi korodiralo, kao ni željezo na posve suhom zraku), brže u kiseloj otopini (ali i u lužnatoj jer nastaju željezovi hidroksidi koji prelaze u okside, a i u otopini koja sadrži ione ☹ npr. Cl^{-} , npr. morska

voda), jedan dio istog komada željeza služi kao anoda (troši se) a drugi kao katoda (taloži se hrđa):



ukupno: $2\text{Fe}(s) + \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) / \cdot 2$

+ zatim $4\text{Fe}^{2+}(aq) + \text{O}_2(g) + (4+2x)\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(s) + 8\text{H}^+(aq)$

dakle ukupno: $4\text{Fe}(s) + 3\text{O}_2(g) + 2x\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(s)$

Hrđa je hidratni željezov(III) oksid s raznolikim brojem (x) molekula vode.

Korozija je također i nastajanje zelene prevlake CuCO_3 na bakrenim spomenicima, crne prevlake Ag_2S na srebrnom posuđu...

Zaštita od korozije:

- prevlačenje tankim slojem drugog metala (galvanizacija) – ako taj metal ima veći standardni redukcijski potencijal, sporije korodira, no ako se takav zaštitni sloj ošteti, korozija se ubrzava jer nastaje galvanski članak, npr. u limenkama željezo presvučeno kositrom: $\text{Fe}(s) + \text{Sn}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{Sn}(s)$
- stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini (eloksiranje) – prvenstveno za aluminij
- presvlačenje nepropusnom prevlakom od neke tvari koja nije metal i ne korodira, npr. boje, plastika – fizički se sprečava pristup vodi i zraku i drugim tvarima koje mogu izazvati koroziju
- katodna zaštita – metal se namjerno dovede u kontakt s metalom koji ima manji standardni redukcijski potencijal pa korodira umjesto njega – postaje

anoda u galvanskom članku, a metal koji se štiti postaje katoda, npr. Fe se štiti pomoću Mg:

