

Kaj je snov?

Snov : vse kar ima maso in zavzema prostor.

Od sestave in zgradbe so odvisne njene lastnosti:

Sestava: katere spojine, elementi v snovi.

Zgradba: v kakšni obliki so sestavine, kako so med seboj povezane(prah, kos snovi, prepletенost.)

Lastnosti; kemijske in fizikalne lastnosti.

Kemijska lastosti : reaktivnost, kaj s čim reagira,kako

Fizikalne: agregatno stanje, gostota, električna prevodnost, vrelišče, tališče.

Središče zanimanje kemikov je pretvorba snovi.

Klasična razdelitev: heterogena → fizikalni postopek →homogena,

mešanica→fizikalni postopek → čisto snov(substanca), spojine → kemijska reakcija→ v elemente.

Slabost razdelitve je nedosledna definicija homogenosti in heterogenosti.

HOMOGENOST delimo

- Fizikalno

- Kemijsko.

Fizikalno homogenost snovi imenujemo FAZE

Kemijsko homogenost snovi imenujemo KOMPONENTE.

Kriterij fizikalne homogenosti

-je velikost delcev

več od 10^{-7} m fizikalno heterogen sistem

manj od 10^{-9} m fizikalno homogen sistem

Vmes koloidni sistemi

Elementi :

- so substance v katerih so prisotni samo atomi ene vrste

Spojine:

- so substance v katerih sta vsaj dve vrsti atomov

Kemijske reakcije veljajo kemijski zakoni.

1.Vsota mas reaktantov = vsoti mas produkt, zakon o ohranitvi mase.(Lavoiser)

2.Elementi se spajajo v spojine v stalnem masnem razmerju(zakon o stalni sestavi, Proust)

3. Če tvorita elementa več spojin, so mase prvega elementa , ki se spajajo z maso drugega elementa v razmerju celih števil.

Potrditev DALTONOVE TEORIJE;

GAY LUCCASOV ZAKON: prostornine plinastih produktov in reaktantov so v razmerju majhni celih števil, merjenih pri enakih pogojih(T,P)

AVOGADROV ZAKON Canizzaro: Enake prostornine RAZLIČNIH plinov, vsebujejo, pri enakih pogojih enako število molekul.

Število atomov in molekul izražamo z množino

1 mol je tista množina snovi, ki vsebuje AVOGADROVO število atomov ali molekul

Avogadrovo število je enako številu atomov v 12,000...g ogljikovega izotopa ^{12}C (6.023×10^{23} 1/mol)

Načini poimenovanja:

kompozicijska, substitucijska in adicijska nomenklatura

Kompozicijska nomenklatura (primer PCl_3)

a) Poimenovanje z grškimi števnikami: **fosforjev triklorid**

b) Poimenovanje z oksidacijskimi števili (Stockov način): **fosforjev(III) klorid**

c) Poimenovanje z nabojem (Ewens-Bassetov način): **fosforjev(3+) klorid**

Substitucijska nomenklatura - osnovnemu hidridu zamenjamo vodikove atome z drugimi atomi oziroma skupinami: **PH_3 fosfan; PCl_3 triklorofosfan**

Adicijska nomenklatura - spojina je kombinacija centralnega atoma z ligandi (koordinacijska nomenklatura): PCl_3 trikloridofosfor

Plinski zakoni

$PV = \text{konst.}$, če $T, n = \text{konst.}$ (Boyle-Mariotte)

$V/T = \text{konst.}$, če $P, n = \text{konst.}$ (Gay-Lussac)

$P/T = \text{konst.}$, če $V, n = \text{konst.}$ (Gay-Lussac)

$PV/T = \text{konst.}$, če $n = \text{konst.}$

(kombinacija vseh treh)

Za lažjo primerjavo stanj plina uvedemo referenčne pogoje:

POGOJI:

$P_0 = 101.3 \text{ kPa (kN/m}^2\text{)}$... tlak

$T_0 = 273 \text{ K (0 }^\circ\text{C)}$... temperatura

Pri teh pogojih ima 1 mol plina

$V_0 = 22.4 \text{ l/mol}$... prostornina

Ti pogoji se v starejši literaturi imenujejo **normalni**, v novejši pa najdemo izraz **standardni**.

Za 1 mol plina torej velja:

$PV/T = P_0 V_0 / T_0 = R = 8.314 \text{ (k PaL)/(K mol)}$ oz. J/(K mol)

R... splošna plinska konstanta (Boltzmannova konstanta pomnožena z Avogadrovim številom)

Parcialni tlak P_i komponente i v plinski zmesi :

- je tlak, ki bi ga imela komponenta i, če bi sama zavzemala ves volumen posode.

Parcialni volumen V_i komponente i v plinski zmesi:

- je volumen, ki bi ga zavzela komponenta i pri tlaku, ki je enak skupnemu tlaku zmesi.

Za plinsko zmes velja:

$\sum P_i = P, \sum V_i = V, \sum n_i = n, \sum m_i = m.$

Množinski in masni delež komponente i sta:

$X_i = n_i / n$ in $\omega_i = m_i / m$, velja pa $\sum X_i = 1$ in $\sum \omega_i = 1.$

Za celotno zmes velja: **$PV = nRT$** , z vsako komponento pa: **$P_i V = n_i RT.$**

Sledi: **$P_i / P = n_i / n$ ali $P_i = P X_i$ in podobno: $V_i / V = n_i / n$ ali $V_i = V X_i.$**

Značilna lastnost plinske zmesi je njena povprečna molska masa:

$M = \sum X_i M_i$, tako je na primer **$P = pRT$** , kjer je p celokupna gostota.

KINETIČNA TEORIJA PLINOV

Plin je sestavljen :

- iz velikega števila majhnih delcev v velikem prostoru, ki je večinoma prazen.

- Delci so točkasti,

- imajo maso in hitrost, gibljejo se premočrtno.

Med delci ni interakcij, razen trenutnih elastičnih trkov.

Posameznim delcem :

- se energija spreminja zaradi trkov med delci in stenami posode

- celokupna energija vseh delcev je pri konstantni temperaturi konstantna.

Tlak plina na stene posode:

- je posledica elastičnih trkov delcev (prenosa gibalne količine)

Hitrost delcev plina:

- je različna, odvisna od temperature (Boltzmann-Maxwellova porazdelitev hitrosti)
- kinetična energija mola plina je odvisna le od temperature.

Celokupna energija plina:

- je večja – molekule tudi rotirajo, vezi pa vibrirajo.

S kinetično teorijo plinov lahko razložimo :

- difuzijo in efuzijo plinov, povezana pa je tudi z Brownovim gibanjem v tekočinah.

Idealni plin je:

- plin pri katerem so delci **brez dimenzij** in med njimi **ni interakcij**, imajo pa **maso** in **hitrost**.

Realni plini:

- molekule se privlačijo
- molekule imajo lastni volumen

Pri nizkih temperaturah in visokih tlakih :-

je treba upoštevati popravke -primer je Van der Waalsova enačba:

$$(P + n_2a/V_2) (V - nb) = nRT$$

a in b sta empirični (izmerjeni) konstanti za vsak plin.

Pri kemijski reakciji se lahko **kemijska energija** pretvarja v:

Toploto (termično energijo)

Delo (mehansko energijo)

Elektriko (električno energijo)

Svetlobo (elektromagnetno energijo – sevanje)

V termokemiji kemijska reakcija teče v **sistemu**, ki je obdan z **okolico**.

SISTEM je lahko:

- **Odprt** (z okolico izmenjuje snov in energijo)
- **Zaprto** (z okolico izmenjuje le energijo, snovi pa ne)
- **Izoliran** (z okolico ne izmenjuje ne snovi ne energije)

Energija, ki jo sistem izmenjuje z okolico, se izrazi v obliki **toplote** in **dela**.

Tudi za kemijske reakcije velja **1. stavek termodinamike**

$$\Delta E = Q + A$$

To je posebna formulacija **zakona o ohranitvi energije** - delo in toplota se lahko pretvarjata eden v drugega, sistem pa ju "skladišči" v obliki notranje energije.

E... notranja energija sistema

Q... toplota, ki jo sistem prejme (-Q odda)

A... delo, ki ga sistem prejme (-A odda)

ΔE pomeni $E_2 - E_1$ (Ekončna –Ezačetna)

Če se toplota **sprošča** – **EKSOTERMNA** reakcija

Če se toplota **porablja** – **ENDOTERMNA** reakcija

Sprememba prostornine, delo in entalpija:

Ob povečanju prostornine sistem delo:

- opravlja, ob zmanjšanju prejema.

Če proces poteka pri stalnem tlaku:

$$A = P \Delta V$$

Če je **prostornina konstantna**, je **delo enako 0**, zato velja:

$\Delta E = Q$ (toplota, ki jo sistem pri stalni prostornini odda ali prejme, je enaka spremembi notranje energije)

Pri stalnem tlaku se sistem lahko širi ali krči.

Pri tem **opravlja** ali **prejema** delo

$\Delta E = Q - P\Delta V$, **P = konst.** (če je $\Delta V > 0$ sistem delo opravlja)

Če nas zanima toplota kemijske reakcije, jo najlažje izračunamo z vpeljavo nove funkcije stanja –

ENTALPIJE

$$H = E + PV$$

Iz **1.** zakona termodinamike sledi:

$$E_2 - E_1 = Q - P(V_2 - V_1)$$

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = Q$$

$$H_2 - H_1 = Q$$

$$\Delta H = Q, P = \text{konst.}$$

Če izračunamo ΔH za reakcijo:

- takoj kvantitativno napovemo koliko toplote se pri tej reakciji sprosti ali porabi (pri stalnem tlaku).

Pri eksotermnih reakcijah je ΔH :

- negativna

- pri endotermnih pa pozitivna.

Notranja energija in entalpija sta FUNKCIJI STANJA

Stanje sistema je določeno s spremenljivkami oz. pogoji (T, P, V, n...)

Hessov zakon:

- Funkcije stanja imajo v vsakem stanju določene vrednosti, ne glede na to po kateri poti je sistem prišel v določeno stanje. Razlike med dvema stanjema so neodvisne od načina prehoda med njima.

Termodinamske funkcije stanja, so še, npr:

- S entropija (mera za nered)

- $G = H - TS$ prosta entalpija (Gibbsova prosta energija)

- $F = E - TS$ prosta energija

Toplota (Q) in delo (A) **nista** funkciji stanja!!

Entalpije ELEMENTOV v standardnem stanju so **enake 0.**

Standardno stanje:

- najstabilnejša oblika pri $P=101,3 \text{ kPa}$, $T = 298 \text{ K}$ (standardni pogoji)

Entalpije SPOJIN:

- Standardna tvorben entalpija je **toplota**, ki **se sprosti ali porabi** pri nastanku **enega mola spojine iz elementov** pri 25°C in $101,3 \text{ kPa}$

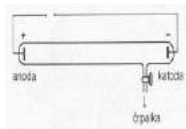
Standardna reakcijska entalpija (entalpija reakcije) :

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_t (\text{produkti}) - \Delta H^\circ_t (\text{reaktanti})$$

1. Geisslerjeva cev: prevodnost plinov pri tlakih $10\text{-}100 \text{ Pa}$, različne barve svetlobe (predhodnica današnjih fluorescentnih svetilk)

Ionizacija molekul zaradi trkov: (pri nižjem tlaku je prosta pot molekul in ionov večja – v električnem polju ioni dovolj pospešijo, da ob trku ionizirajo naslednjo molekulo)

Eksperiment: svetloba različnih atomov v plamenu.



Spekter plina v Geisslerjevi cevi : črtast (emisijski, absorpcijski)

Razlogi :

- so diskretni energijski preskoki elektronov,

Energijo oddajajo in prejemajo v obliki svetlobe določene energije

ELEKTROMAGNETNO VALOVANJE

Nihanje električnega in magnetnega polja

Energija je sorazmerna frekvenci

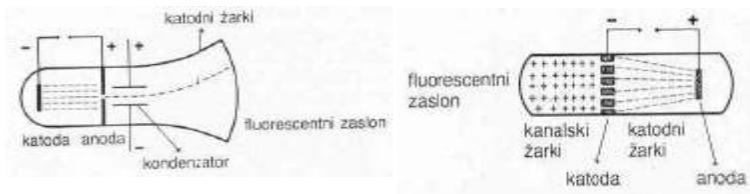
Intenziteta je sorazmerna amplitudi

Katodna cev: Vakuum je višji in napetost je večja kot v Geisslerjevi cevi

Katodni žarki:

- so elektroni, (Tv, monitor, oscilator),

Kanalski žarki: pozitivni ioni (ostanki plina v katodni cevi)



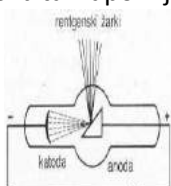
Rentgenski žarki: kontinuiren + črtast spekter

Še **višji vakuum** in **večja napetost** (več 10 kV) kot v katodni cevi

Žarki nimajo naboja (so elektromagnetno valovanje s kratko valovno dolžino), prodirajo skozi les, telo, papir, težke kovine jih zaustavijo...

Zvezni spekter (zavorno sevanje – "beli" del spektra, minimalna valovna dolžina je določen z napetostjo)

Črtast spekter (hitri elektroni iz katode izbijejo notranje elektrone iz atomov anode, elektroni iz višjih orbital zapolnijo mesta in oddajo energijo v obliki rentgenskih žarkov – sevanja z veliko energijo)



Radioaktivnost:

- spontan razpad nestabilnih jeder na bolj stabilne produkte.

Alfa žarki so helijeva jedra . Nastanejo lahko 3 vrste žarkov.

Beta žarki so elektroni (iz jedra pridejo po razpadu nevtrona) ;

- Pri β razpadu nastane elektron z razpadom nevtrona.

Gama žarki so visokoenergijsko elektromagnetno valovanje

Sevanje črnega telesa:

Črno telo seva zaradi temperature, ne odbija nobenega valovanja

Z naraščajočo temperaturo se večja intenziteta in krajša valovna dolžina sevanja (Wienov zakon)

Max Planck – oscilatočki imajo lahko samo **diskretne energije**, energijo oddajajo v **paketih** – kvantih različnih velikosti (energija kvanta $E = h\nu$; $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js

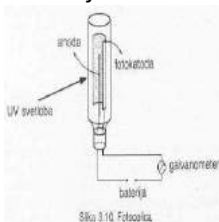
Fotoefekt (Einstein 1905 - korpuskularna teorija svetlobe)

Če je frekvenca svetlobe prenizka, efekta ni

Svetloba je tok fotonov.

Energija fotonov je $h\nu$

Za izbitje elektrona je potrebna minimalna energija, ki jo mora **zagotoviti en foton**



Elektron

Razmerje med maso in nabojem (Thomson) – uravnoteženje poti elektrona z električnim in magnetnim poljem, so lahko imajo negativen naboj, prihajajo iz atomov. Večino mase nosi pozitivni del atoma.

Masni spektrometer

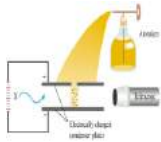
Odklon ionov v magnetnem ali električnem polju je sorazmeren naboju in obratno sorazmeren masi Ioni z enakim nabojem in različno maso se ločijo (izotopi) – intenziteta je odvisna od deleža.

Naboj Elektrona je določil Millikan z **merjenjem padanja oljnih kapljic v električnem polju**

Kapljice je nabil z rentgenskimi žarki (ionizirajoče sevanje)

Rezultat ;naboji kapljic so mnogokratniki "osnovnega naboja"

($1.602 \cdot 10^{-19}$ As),potem je bilo mogoče izračunati tudi maso ($9.110 \cdot 10^{-28}$ g)



Kako (in iz česa še) je atom zgrajen?

1. Thomsonov model (rozine v potici)

2. Rutherfordov poskus :

- Alfa žarki skozi tanko zlato folijo večinoma potujejo brez odklona
- nekateri se malo, drugi pa močno odklonijo (približno eden od 20 000)
- približno enak delež se jih odbije

To ni v skladu s Thomsonovim modelom

Atom je večinoma prazen prostor

Večina mase elektrona je zbrana v pozitivnem, majhnem jedru (jedro je 100 000 krat manjše od atoma $\sim 10^{-15}$ m)

Elektroni krožijo okrog jedra kot planeti okrog sonca ("drži" pa jih elektrostatska sila, ne gravitacijska)

Po klasični teoriji, elektroni po spiralnem tiru padejo v jedro.

Zakaj? Ker je kroženje pospešeno gibanje, pospešeno gibanje nabitega delca v električnem polju (tega povzroča jedro) pa sprošča energijo v obliki sevanja,tako bi elektroni hitro izgubili energijo in atomi bi bili zelo kratkoživi.

Bohrov model atoma (kvantizirana vrtilna količina elektrona)

- osnovo vzeme Rutherfordov nuklearni model, reši problem stabilnosti

Predpostavil, da ima elektron le diskretna dovoljena stanja in se med njimi premika s kvantnimi skoki

Postavil je dva postulata

1. Elektron kroži okoli jedra brez izgube energije le po krožnih tirnicah z določenim radijem, tako, da je njegova vrtilna količina celoštevilčni mnogokratnik kvantne enote.

$$m|v \times r| = n h / (2 \pi), n=1,2,3,\dots$$

2. Če elektron sprejme en kvant energije, preide na krožnico z večjim radijem, če odda kvant energije preide na krožnico z manjšim radijem.

Razlika v energiji je $E_2 - E_1 = h \nu$; (**h** je Planckova konstanta)

Iz postulatov in enačb klasične fizike izpeljemo Bohrov radij, hitrost elektrona, energijo elektrona in razložimo črtasti spekter vodika.

Iz 2. postulata in zveze $v = c / \lambda$ pa sledi razlaga črtastega spektra

Slabost Bohrovega modela : zelo slabo se obnese elementih z več kot enim elektronom.

Valovno mehanski model: De Broglie-je zveza med gibalno količino delca (p) in njegovo valovno dolžino (λ) (dvojna narava delcev)

$$E = h\nu = mc^2, v = c/\lambda \Rightarrow hc/\lambda = mc^2 \Rightarrow \lambda = h/(mc) = h/p$$

Heisenbergov princip nedoločljivosti : $\Delta x \Delta(mv_x) \geq h$

Obnašanje curka elektronov – značaj delcev in valov.

Elektron: je stojni val.

Schroedingerjevo diferencialno enačba: rešljiva za enoelektronske sisteme.

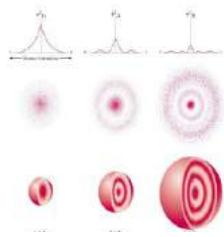
Pri reševanju, zapišemo valovno funkcijo kot produkt radialnega in kotnega dela funkcije.

Za rešitev vpeljemo še tri celoštevilčne parametre - **kvantna števila** n, l, m

(pogoji: $n = 1,2,3,\dots;n; l = 0,1,2,\dots,n-1; m = -l \dots l$)

Rešitve valovne enačbe (valovne funkcije) imenujemo **ORBITALE**, lastne vrednosti (E) pa so kar **energija elektrona v določeni orbitali**.

Fizikalni pomen ima kvadrat valovne funkcije (**verjetnost nahajanja** elektrona v točki (x,y,z)).

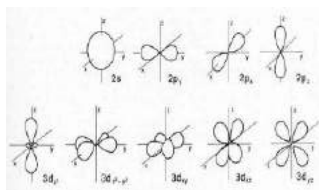


Pri skiciranju orbital rišemo ponavadi le kotni del!

Produkt **kvadrata** radialnega dela valovne funkcije in površine krogelnega plašča z radijem r je verjetnost nahajanja elektrona na razdalji r od jedra (maksimum te verjetnosti je ravno pri Bohrovem radiju).

Glavno kvantno število določa LUPINO (K, L, M, N...)

Stransko kvantno število znotraj iste lupine določa PODLUPINO (s, p, d, f...)



Pri večelektronskih atomih:

-**število orbital je enako** kot pri ^1H atomu (zveze med kvantnimi števili so enake),

-**kotni deli rešitev so podobni** kot pri ^1H (**podobna oblika orbital**),

-**radialni deli** (oddaljenost od jedra) pa **so drugačni**.

-**spremeni se energija orbital**, ki je pri težjih atomih odvisna od glavnega in stranskega kvantnega števila (pri **enoelektronskih sistemih je energija** odvisna od n ; glavnega kvantnega števila).

- Nahajanje atoma v magnetnem polju ;energija odvisna tudi od magnetnega kvantnega števila.

Poleg tega se izkaže, da **gresta pri večelektronskih atomih po 2 elektrona** ($\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$) **v vsako orbitalo** - razlikujeta se v 4. kvantnem številu (spinsko kvantno število S).

Stern-Gerlachov eksperiment – nekateri atomi "čutijo" magnetno polje

-Elektronska konfiguracija atomov

-je razporeditev elektronov po orbitalah določenega atoma

-ključna za razumevanje kemijskih lastnosti atomov

-Določimo jo z upoštevanjem treh pravil:

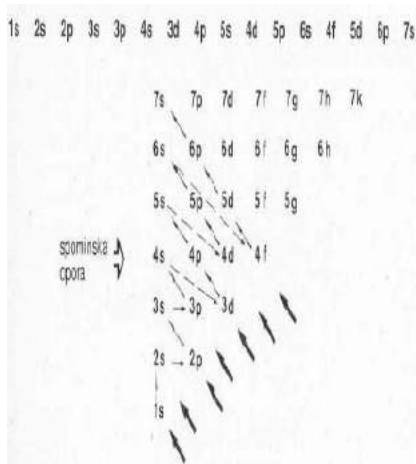
1. Paulijev izključitveni princip: Niti dva elektrona ne moreta imeti vseh štirih kvantnih števil enakih.

2. Princip izgradnje: elektroni zasedajo orbitale tako, da imajo vedno čimnižjo možno energijo (poznati je treba vrstni red orbital po energiji),

3. Hundovo pravilo: V osnovnem stanju zasedejo elektroni maksimalno število praznih degeneriranih orbital.

(Prvo zasedejo vse **degenerirane orbitale samski elektroni s paralelnim spinom**, potem pa na vsako orbitalo še drugi elektron z antiparalelnim spinom glede na prvega).

Degenerirane orbitale so tiste, ki imajo **enako energijo**.



Podatki o vrstnem številu in vrstnem redu polnjenja:

Primeri: (B, C, N, O, F, Ne) → **p blok**

Od He do Fr in od Be do Rn → **s blok**

Prehodni elementi od Sc do Zn, od Sc do Ac I → **d blok** ;

Izjeme: Cr (4s¹, 3d⁵), Cu (4s¹, 3d¹⁰) in še nekaj pri prehodnih elementih ter lantanoidih in aktinoidih.

Praznjenje orbital (nastanek kationov): pri **prehodnih elementih se najprej praznijo s orbitale, potem d orbitale** (primeri **Ti(II, III in IV), Fe(II in III), Cu(I in II)**).

Če elemente uredimo po naraščajoči molski masi, se njihove kemijske in fizikalne lastnosti periodično ponavljajo (Mendelejev, Meyer)

ATOMSKI RADIJ: Od Li do Cs narašča radij, pada pa od Li do F, Na do Cl, K do Br, Rb do I, od Cs >...

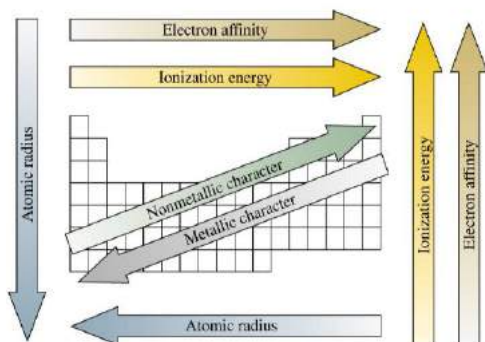
Kemijske lastnosti elementov, določene z elektronsko konfiguracijo zadnje lupine.

Skupine P.S. tvorijo elementi z enako zasedbo orbital na zadnji lupini (valenčni elektroni)

Zaradi periodične elektronske zgradbe se periodično spreminjajo: nekatere fizikalne lastnosti elementov (molski volumen, atomski radij, ionizacijske energija, elektronska afiniteta).

Ionizacijska energija: energija, ki se porabi, da atomu v plinastem stanju izbijemo najšibkeje vezani elektron. Od Li do Ne narašča, od Ar do K pada; (desne proti levi).

Elektronska afiniteta: energija, ki se sprosti, ko atom v plinastem stanju sprejme elektron.



Atomovo jedro; sestavljajo nukleoni (protoni, nevtroni).

Nevtron: sestavljen iz protona in elektrona, njegova masa pa je manjša od vsote mas protona in elektrona (masni defekt – vezna energija jedra).

Število protonov v jedru (ki je enako številu elektronov v elektronskem plašču) je **vrstno število elementa**.

Število nukleonov v jedru je **masno število**

Elementi z istim vrstnim in različnim masnim številom so izotopi.

Primeri: protij ¹H, devterij ²H, tritij ³H, ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O ...

Elementi z istim masnim in različnim vrstnim številom so izobari.

Primeri: $^{96}_{40}\text{Zr}$, $^{96}_{42}\text{Mo}$, $^{96}_{44}\text{Ru}$...

Ločevanje izotopov:

- možno le s fizikalnimi metodami, ker imajo izotopi enake kemijske lastnosti.

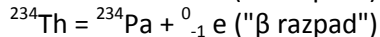
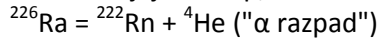
-zelo zahtevno

- UF_6 , ki je najtežji plin pri sobnih pogojih s centrifugo spremenijo razmerje med ^{235}U in ^{238}U (razlika v teži molekul je manj kot 1%).

Fayans-Soddyjevo pravilo:

- radioaktivnem razpadu nastajajo žarki α , vrstno število elementa se zmanjša za 2

- če nastajajo žarki β , vrstno število poveča za 1.



Kinetično je radioaktivni razpad reakcija 1. reda,

konstanto reakcijske hitrosti pa podamo običajno kot razpolovni čas.

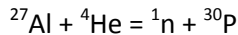
$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Verižna reakcija :

razpad jeder, ki ga sprožijo nevtroni, ki se sproščajo ob razpadu prejšnjih jeder.

Umetna radioaktivnost:

- dosežemo z obstreljevanjem atomskih jeder z nevtroni ali alfa delci.



Žarki pri radioaktivnem razpadu v snoveh povzročijo:

-Vzbujanje elektronov

-Ionizacijo

-Disociacijo molekul

Zato so radioaktivne snovi nevarne.

Ionizacija in disociacija molekul v celicah ;za delovanje celice usodna, poškodbe so lahko zakrite in se pojavijo šele pozneje.

Nevarnost, odvisna **od vrste žarkov**, količine in **oblike radioaktivnega materiala**, **aktivnosti (hitrosti razpada**, ki jo **merimo z razpolovnim časom**).

Kemijske vezi:

Pri nastanku kemijskih vezi se energija vedno:

- sprošča – spojine so stabilnejše od ločenih atomov.

Nastanek vezi: posledica dejstva, da elektroni v bližini več kot enega jedra lahko zavzamejo stabilnejša stanja (načine valovanja) kot le ob enem jedru.

Vprašanje je kakšna so ta stanja elektronov v spojinah, znano dejstvo:

Izjemna stabilnost žlahtnih plinov, temelji na zapolnjenih elektronskih lupinah (He, Ne, Ar ne tvorijo nobenih spojin, tudi ostali žlahtni plini običajno nastopajo v obliki atomov).

Tri skupine spojin :

• O_2 , H_2O , parafin ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), obstojne v vseh agregatnih stanjih, sestava točno določena (stehiometrična), nikoli ne prevajajo el. toka...) molekularne spojine nekovin

• NaCl , SiO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, v trdnem stanju praviloma neprevodne (izjeme - superprevodniki), sestava je lahko nestehiometrična, imajo visoka tališča, v tekočem stanju so električni prevodniki, v plinastem stanju ne obstajajo - razpad...) spojine kovin in nekovin

• CuAu (Cu_3Au), medenina (Cu_3Zn_2), bron (Cu_6Sn_5); spojine so električni prevodniki v trdnem in talini, tališča so ponavadi visoka, velikokrat nestehiometrične, v plinastem stanju ne obstajajo – razpad...) spojine kovin

Različne lastnosti spojin kaže, da je narava kemijskih vezi v materialih različna - govorimo o kovalentni, ionski in kovinski vezi

-Tri načine, kako atomi v spojinah dosežejo podobno elektronsko konfiguracijo kot jo imajo žlahtni plini.

1. Tvorba skupnega elektronskega para (ali več elektronskih parov), Lewis, molekule spojin nekovin-kovalentna vez.

2. Prenos elektrona (elektronov) med atomi in privlak nasprotno nabitih ionov.(Kossel)
; spojine kovin in nekovin - ionska vez

3. Oddaja elektronov in tvorba "elektronskega plina". Model Drudeja in Lorentza – kvalitativno razloži lastnosti spojin med kovinami - kovinska vez.

-spojina z več tipi vezi (primer CaCO_3).

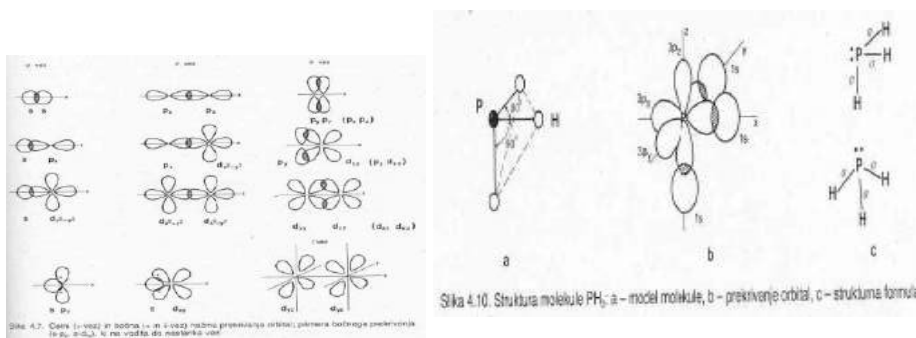
Teorija valenčne vezi in teorija molekulskih orbital:

Kvantnomehansko obravnava valenčne elektrone (zadnja lupina), za notranje elektrone predpostavi, da se gibljejo tako kot v ločenih atomih.

Rezultat teorije VV predstavimo kot prekrivanje atomskih orbital (razložimo geometrijo molekul)

- Za različne tipe orbital je prekrivanje lahko različno.

- ločimo različne tipe kovalentnih vezi - σ , π in δ .



- Z uporabo prekrivanja nespremenjenih atomskih orbital uspešno razložimo geometrije številnih molekul.

Izjeme: H_2O (kot med vodikoma je 104.5° in ne 90°), NH_3 (kot med vodiki je 106.8°), CH_4 (kot med vodiki je 109.5°).

Spremembe oblike in energije atomskih orbital, opišemo s **hibridizacijo**.

-je računski postopek pri katerem iz določenega števila atomskih orbital dobimo enako število energijsko ekvivalentnih atomskih orbital drugačne "oblike" kot začetne orbitale (z njimi razložimo eksperimentalno določeno obliko molekul).

T VV in z njo povezana hibridizacija omogoča tudi **napoved geometrije molekul**

Upoštevamo **dve pravili**:

1. Vsi valenčni elektroni imajo svojo vlogo (tudi nevezni).

2. Nyholm-Gillespie-jevo pravilo o odboju elektronskih parov.

Najbolj se odbijajo nevezni pari, potem vezni-nevezni in najmanj vezni-vezni.

Tipi hibridizacij:

sp , sp^2 , dsp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 ...

Primeri: voda, amoniak, metan, žveplov tetrafluorid, ksenonov difluorid in tetrafluorid).

Tabela 4.2: Pregled najvažnejših tipov hibridizacije













oblika (geometrija) molekule (model)	primer	tip hibridizacije		orbitala, ki jih je potrebno hibridizirati, (x-ozis pa možno-kuliska-ozis)	risba hibridnih orbital
		oznaka	ime		
 (linearna)	BeCl ₂ (plin)	sp	linearna	s, p _x	
 (trikotna – planarna)	BCl ₃	sp ²	trigonalna (trikotna)	s, p _x , p _y	
 (kvadratna – planarna)	PCl ₄	dsp ²	kvadratna	d _{xy} , s, p _x , p _y	
 (tetraedrična)	SiCl ₄	sp ³	tetraedrična	s, p _x , p _y , p _z	
 (trigonalno – bipiramidalna)	PF ₅	sp ³ d	trigonalno bipiramidalna	s, p _x , p _y , p _z , d _{xy}	
 (oktaedrična)	SF ₆	sp ³ d ²	oktaedrična	s, p _x , p _y , p _z , d _{xy} , d _{yz} , d _{xz}	

TABLE 11.1 Molecule Geometry as a Function of Electron Group Geometry							TABLE 11.1 (Continued)						
Number of Electron Groups	Electron Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Hybridization	Examples	Number of Electron Groups	Electron Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Hybridization	Examples
2	linear	0	AX ₂	X–A–X (linear)	sp	KCl, BeCl ₂	trigonal bipyramidal	1	AX ₂ E ₃	0	AX ₂	sp	CO ₂ , SF ₂
3	trigonal planar	0	AX ₃	X–A–X (120°)	sp ²	BF ₃ , BCl ₃	trigonal bipyramidal	2	AX ₂ E ₂	0	AX ₂	sp	CO ₂
	trigonal planar	1	AX ₂ E	trigonal planar (120°)	sp ²	SO ₂	trigonal bipyramidal	3	AX ₂ E ₂	1	AX ₂ E	sp ²	SO ₂
4	tetrahedral	0	AX ₄	tetrahedral (109.5°)	sp ³	CH ₄	trigonal bipyramidal	0	AX ₄	0	AX ₄	sp ³	CH ₄ , SF ₄
	tetrahedral	1	AX ₃ E	tetrahedral (109.5°)	sp ³	CH ₃ F, CH ₃ OH	trigonal bipyramidal	1	AX ₃ E	1	AX ₃ E	sp ³	CH ₃ F, CH ₃ OH
	tetrahedral	2	AX ₂ E ₂	tetrahedral (109.5°)	sp ³	CH ₂ F ₂	trigonal bipyramidal	2	AX ₂ E ₂	2	AX ₂ E ₂	sp ³	CH ₂ F ₂
5	trigonal bipyramidal	0	AX ₅	trigonal bipyramidal (90°/120°)	sp ³ d	PCl ₅	trigonal bipyramidal	0	AX ₅	0	AX ₅	sp ³ d	PCl ₅
	trigonal bipyramidal	1	AX ₄ E	trigonal bipyramidal (90°/120°)	sp ³ d	PCl ₄ ⁺	trigonal bipyramidal	1	AX ₄ E	1	AX ₄ E	sp ³ d	PCl ₄ ⁺
	trigonal bipyramidal	2	AX ₃ E ₂	trigonal bipyramidal (90°/120°)	sp ³ d	PCl ₃	trigonal bipyramidal	2	AX ₃ E ₂	2	AX ₃ E ₂	sp ³ d	PCl ₃

Risanje Lewisovih struktur

Upoštevamo vse valenčne elektrone vseh atomov

Identificiramo centralni atom (atom z nižjo elektronegativnostjo)

Narišemo skelet

Damo dva elektrona v vsako vez

Dopolnimo oktete na terminalnih atomih (dublet na vodik)

Preštejemo preostale elektrone

Če preostali elektroni obstajajo, damo na centralni atom

Vsi atomi morajo imeti okrog sebe oktete (razen H, Be, B, ki jih imajo manj in elementov 3. in višjih period, ki jih imajo lahko več)

Če na centralnem atomu ni dovolj elektronov,

z elektroni s terminalnih atomov tvorimo večkratne vezi.

Če število elektronov, ki jih atom prispeva v vezne pare in število elektronov v neveznih parih skupaj ne ustreza številu valenčnih elektronov atoma, pripišemo atomu pozitivni ali negativni naboj.

Teorija (MO)

Kvantnomehansko **obrnava vse elektrone**.

Gre za reševanje Schrodingerjeve enačbe za molekulo in izračun molekularskih orbital.

Rezultati; veliko boljši (bliže eksperimentalnim vrednostim), odvisni pa so od približkov, ki se jim tudi tu ne moremo izogniti - več ko jih je, krajši je račun in slabši je rezultat.

Izračunamo lahko oblike orbital (prostor gibanja elektrona) in njihove energije.

MO :

-so lahko **vezne** (elektronsko gostoto med jedroma)

- **razvezne** (med jedroma vozliščno površino, kjer je elektronska gostota nič – ni elektronov!)

MO izračunamo, zapolnimo z elektroni po treh pravilih:

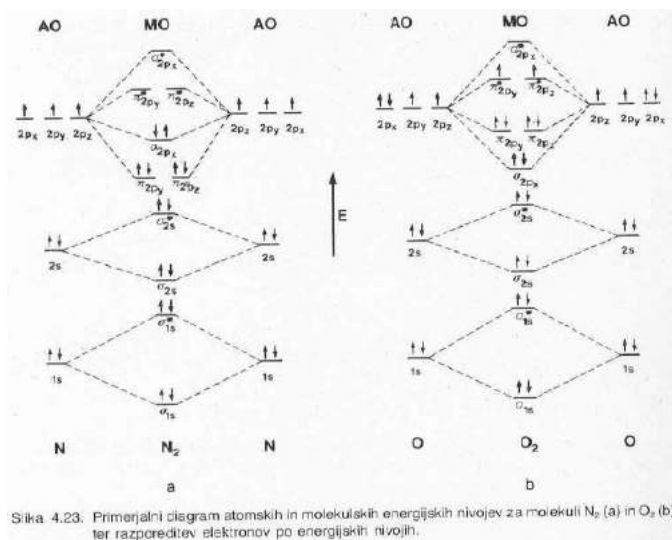
-**Princip izgradnje** (po naraščajoči energiji)

-**Paulijev princip**

-**Hundovo pravilo**.

Red vezi (vezavnost):

1/2 ((št. e- v veznih orbitalah) – (št. e- v razveznih orbitalah))



Rezultat teorije MO za N₂ in O₂. Za N₂ je vezavnost (red vezi) 3, rezultat je podoben rezultatu teorije VV. Za O₂ je vezavnost 2 (to se ujema z dvojno vezjo po teoriji VV), v molekuli O₂ pa sta dva samska elektrona zaradi česar je molekula paramagnetna.

Paramagnetnost O₂ je (eksperimentalno potrjena), s teorijo VV ni mogoče razložiti.

F₂ ima enako obliko in razporeditev orbital kot O₂, le red vezi je 1 (v molekuli F₂ sta dva elektrona več)

Elektronegativnost:

- je vrednost, ki pove kako močno nek atom v spojini privlači vezni elektronski par.

Med ionsko in kovalentno vezjo ni ostre meje!

Razlika v elektronegativnosti: povzroči pomik veznega elektronskega para bolj proti enemu atomu in rezultat je polarnost vezi.

Tri formule za izračun elektronegativnosti :

- Paulingova (razlika energij vezi med enakimi in različnimi atomi)
- Mullikanova (povprečje ionizacijske energije in elektronske afinitete)
- Allred-Rochowa (kvantnomehanska)

Molekulske vezi (sekundarne vezi)

- Primarne vezi ; vezi med atomi (ionska, kovalentna, kovinska),
-sekundarne;molekulske vezi pa so interakcije med molekulami.
Molekule se približajo druga drugi začnejo delovati privlačne sile.
Tipična razdalja, ko sile postanejo znatne, je 6 Å.

Te sile imenujemo **Van der Waalsove sile**, delimo jih na:

- **orientacijske**, ki nastanejo med dipolnimi molekulami
- **indukcijske**, ki nastanejo med dipolno in polarizabilno molekulo
- **disperzijske**, ki nastanejo med nepolarnimi molekulami zaradi fluktuacije naboja in posledične indukcije.

Paulijev princip:

-Če se molekule še bolj približajo začnejo delovati odbojne sile med elektroni .

Odbojne sile so močnejše, delujejo pa na **krajši razdalji**,molekule se približajo na **ravnovesno razdaljo** kjer je **energija minimalna**.

Sile med molekulami so odgovorne za **utekočinjanje in strjevanje** snovi, ki so zgrajene iz molekul.

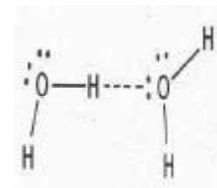
Vodikova vez:

Od vezi, ki povezujejo molekule med seboj, je vodikova vez najmočnejša.

Na vodikovo vez kaže primerjava vrelišč hidridov in druge anomalije vode (največja gostota pri 4° C, led je redkejši od tekoče vode, veliki izparilna entalpija in specifična toplota...) in HF ter NH₃ .

Iz vrelišč je očitno, da je pri H₂O, NH₃ in HF prisotna močnejša molekulska vez kot pri ostalih hidridih.

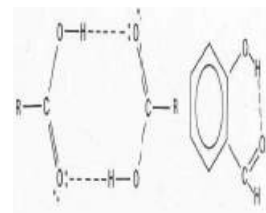
Vodikova vez je **usmerjena** (za razliko od van der Waalsovih) in **nastane med kovalentno vezanim vodikom in neveznim elektronskim parom**.



- nastane, ko je vodik kovalentno vezan na zelo elektronegativen atom (F, O, N) in je tudi atom s prostim elektronskim parom elektronegativen (F, O, N, Cl, Br, S, P).

-je lahko intermolekularna (med dvema molekulama) ali intramolekularna (znotraj iste molekule).

- znatno močnejša od interakcije dipol - dipol, zato je pri močnih vodikovih vezeh opis s trijedrno molekulsko orbitalo ustrežnejši kot razlaga z elektrostatskim privlakom.



Molekule vode težijo za "nasičenjem" vodikovih vezi (čim večjo stabilizacijo), zato je koordinacija kisika v hladni vodi, še bolj pa v ledu tetraedrična.

Agregatna stanja

- Plinasto ; molekule ali atomi se gibljejo po vsem prostoru (fazne meje ni), trkajo med seboj in v stene posode (tlak) , njihova kinetična energija (temperatura) presega privlačne sile med njimi

Tekoče; molekula ali atomi se držijo skupaj (kaplja ali gladina, obstaja fazna meja), njihova kinetična energija je v povprečju premajhna, da bi premagala privlak, je dovolj velika, da molekule "potujejo" – ne kljubujejo strižnim silam.

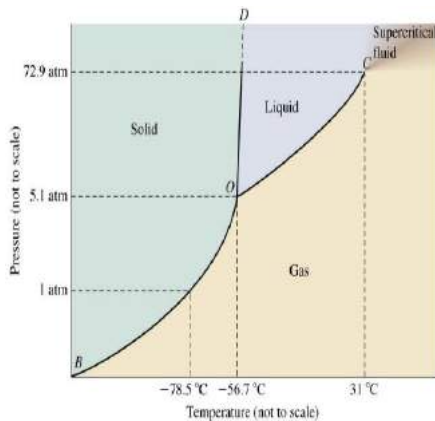
Trdno ; molekule ali atomi ne potujejo, le nihajo – privlak prevlada nad termično kinetično energijo, telo zadrži obliko, obstaja fazna meja, telo kljubuje strižnim silam.

Spremembe agregatnih stanj – fazni diagrami

-agregatno stanje odvisno od medmolekulskih vezi, molske mase in zunanjih pogojev – tlaka in temperature.

Agregatna stanja v odvisnosti od tlaka in temperature podajajo **FAZNI DIAGRAMI**

Iz faznih diagramov odčitamo pogoje pri katerih so faze v ravnotežju, parne tlake tekočin in trdnih snovi, vrelišča pri različnih tlakih, kritično temperaturo in tlak.



Pri temperaturah nad kritično: se snov ne utekočini,

Zelo visok tlak: nastane nadkritični fluid.

Nadkritični fluidi imajo: gostoto podobno tekočini, ne formirajo fazne meje med tekočino in paro (površinska napetost izgine).

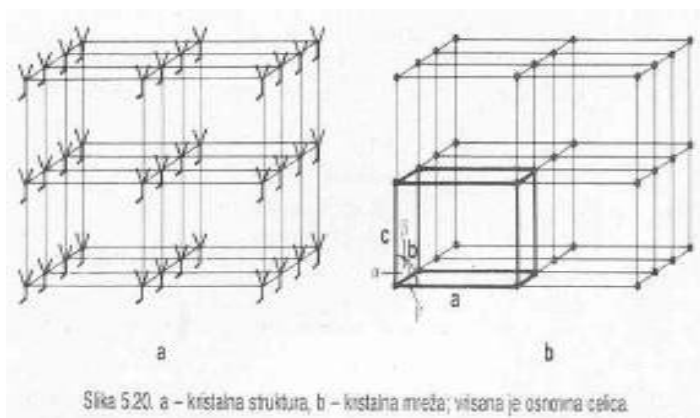
-so odlična topila (dekofeinizacija kave z nadkritičnim CO₂)

Trdno stanje snovi

- Lahko so kristalizirane ali amorfne.

- Nad 95% je kristaliziranih, ker ima kristal nižjo energijo kot amorfna snov.

Osnovna značilnost kristalov: je periodičnost (ponavljanje osnovne celice v vseh treh smereh v prostoru – urejenost dolgega dosega).



Amorfne snovi:

- so iz enakih gradnikov kot kristali.

Gradniki v amorfni snovi niso periodično urejeni (prisoten je red kratkega dosega)

Glede na **tip vezi v kristalih ločimo:**

- **ionske** (primer NaCl),
- **kovalentne** (primer C - diamant),
- **kovinske** (primer Fe),
- **molekulske** (primera H₂O, I₂) **kristale.**

Zgradba in lastnosti osnovnih tipov kristalov:

Ionski kristali : gradniki so ioni, ki jih drži skupaj elektrostatski privlak; (glavni razlog za veliko stabilnost ionskih spojin).

Koordinacijsko število: je število sosedov iona v strukturi, odvisno od razmerja ionskih radijev kationov in anionov. Okrog velikega kationa se lahko razporedi več anionov, pogoje; kation in sosednji anion se dotikata.

Kovinski kristali: Gradniki so ioni kovine, ki oddali so svoje elektrone v skupne delokalizirane orbitale. Ker so atomi kovin podobnih velikosti, so koordinacijska števila visoka (8 ali 12).

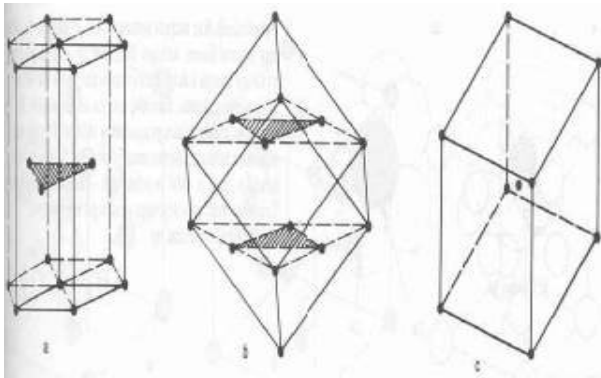
Najpogostejši strukturni tipi :

- heksagonalni in kubični najgostejši sklad (zasedenost prostora je največja)
- kubični gosti sklad.

Osnovne celice so heksagonalna (a),

ploskovno centrirana kubična (b)

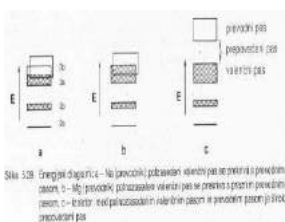
telesno centrirana kubična (c)



Prevodniške lastnosti kovin:

odvisne od njihove elektronske strukture (energijskih nivojev delokaliziranih orbital)

Elektroni prevajajo tok, če imajo dosegljive prazne delokalizirane orbitale (v »prevodnih pasovih«) po katerih lahko potujejo.



Slika 5.28 Energijski diagrami... Na sliki so prikazane energijske ravni za različne vrste kristalnih celic: a) preprosta kubična, b) ploskovno centrirana kubična, c) telesno centrirana kubična. Na sliki so prikazane tudi prevodni pasovi (prevodni pas), prepovedani pasovi (prepovedani pas) in valovni pasovi (valovni pas).

Kovalentni kristali:

Gradniki so atomi, ki so povezani s sosednjim gradniki s kovalentno vezjo.

Materiali s čisto kovalentno vezjo; je malo; (diamant, SiC, nekatere borove spojine).

So zelo trdi in imajo visoka tališča!

Molekulski kristali: Gradniki so **molekule**, ki so med seboj povezane z **Van der Waalsovimi** vezmi ali **vodikovo vezjo** (led – glej nazaj, jod, metan).

Molekulski kristali imajo **nizka tališča**,

mehansko bistveno **manj odporni** kot ionski, kovinski in kovalentni kristali.

Napake v kristalih : v realnih kristalih vedno prisotne (zaradi neidealnih pogojev rasti, zaradi termodinamskega ravnotežja, zaradi omejene velikosti.)

KRISTALNE MREŽE

- je množica vseh točk v kristalu, ki imajo enako okolico.

Značilno je periodično ponavljanje osnovnega motiva (atom, molekula, koordinacijski polieder) v strukturi. Po tej definiciji se ponavljajoči motiv zreducira na točko, ohrani pa se periodičnost.

Konstrukcija kristalne mreže

Poljubno točko v kristalu izberemo za izhodišče.

Označimo vse točke, ki imajo enako okolico kot izhodišče

Dobljene točke ležijo na med seboj vzporednih premicah oziroma ravninah (mrežne premice, mrežne ravnine) v različnih smereh.

Vektorji med točkami v kristalni mreži predstavljajo dolžine period v različnih smereh.

Definicija osnovne celice:

SPLOŠNA:Osnovna celica je enota kristala, ki omogoča rekonstrukcijo celotne kristalne strukture samo z uporabo translacije.

Z UPORABO KRISTALNE MREŽE:

Osnovna celica je paralelepiped, ki ga opisujejo trije nekoplanarni vektorji med točkami v kristalni mreži.

Osnovna celica mora biti: paralelepiped (geometrijsko telo s tremi pari paroma vzporednih ploskev), da pri translaciji zapolni ves prostor.

-podajamo jo navadno z dolžinami robov paralelepipeda (vektorjev v kristalni mreži) in koti med njimi (a b c α β γ).

Izbira osnovne celice:

Izbira ni enolična, potreben je dogovor (konvencija -konvencionalna osnovna celica).

Desnosučni sistem vektorjev, čimvišja simetrija, čimmanjši volumen.

Centriranost osnovne celice

V vsaki kristalni mreži je mogoče izbrati osnovno celico, ki vsebuje samo eno točko (primitivna osnovna celica), vendar taka celica ni vedno najbolj simetrična.

Zato izberemo osnovno celico z višjo simetrijo, ki vsebuje več kot eno mrežno točko (centrirana celica).

Obstajajo naslednje možnosti:

<u>Opis Oznaka</u>	<u>Št. točk/celico</u>
Primitivna P	1
Centrirana na ploskvi A, B ali C	2
Telesno centrirana I	2
Ploskovno centrirana F	4
Romboedrična (samo heks. celica) R	3

Kristalni razredi (singonije)

Predstavljajo osnovno simetrijo kristalne strukture

-odražajo se na zunanji obliki osnovne celice.

Triklinska ; $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Monoklinska; $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

Ortorombska ; $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tetragonalna ; $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Heksagonalna ; $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$

Trigonalna isto ali ; $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ za R cent.

Kubična ; $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Bravais-jeve mreže

S kombinacijo sedmih singonij in možnih centriranosti dobimo 14 Bravais-jevih mrež.

Singonija Možne centriranosti

Triklinska	P
Monoklinska	P, C
Ortorombska	P, (A, B, C), I, F
Tetragonalna	P, I
Heksagonalna	P
Trigonalna	P, R
Kubična	P, I, F

SIMETRIJA V KRISTALIH

Simetrija je prostorsko ponavljanje enakih vzorcev.

Poznamo 4 osnovne simetrijske elemente (operatorje), ki definirajo osnovne simetrijske operacije;

- **Translacija**; vzporeden premik,

- **rotacija**; zasuk,

- **refleksija**, zrcaljenje skozi ravnino,

- **inverzija**; center inverzije.

Rotacijske osi imajo lahko različen kot zasuka.

Ta kot je $2\pi/n$, kjer je n naravno število in ga imenujemo števnost osi, ker os s števnostjo n povezuje n objektov (zasuk vedno ponavljamo toliko časa, da "pokrijemo" prvotni objekt).

V kristalografiji uporabljamo :

(eno-), dvo-, tri-, štiri- in šestštevne osi, ker samo liki s takimi osmi zapolnijo prostor.

Zrcalna ravnina povezuje vedno le dva objekta. Prav tako center inverzije.

- **Translacija in rotacija sta operaciji** : prvega reda (objekt je po preslikavi identičen originalu)

- **inverzija in refleksija**: pa drugega (objekt je po operaciji zrcalna slika originala).

Translacijska simetrija kristalov se odraža v njihovi periodičnosti.

SESTAVLJENI SIMETRIJSKI ELEMENTI:

- dobimo tako, da zaporedoma izvedemo dva osnovna simetrijska elementa (pri čemer po izvedbi prvega, ne generiramo slike).

S sestavljanjem rotacije in inverzije: dobimo inverzne osi.

S sestavljanjem rotacije in zrcaljenja : dobimo zrcalne osi.

V spektroskopiji v praksi uporabljajo zrcalne osi, v kristalografiji pa inverzne.

SIMETRIJSKE OPERACIJE IN OZNAČEVANJE OPERATORJEV:

Uporabljamo tri vrste oznak:

- **Grafične.**

- **spektroskopske** (Schoenflies),

za zrcalno ravnino ; σ

(center inverzije pa **i**)

- **kristalografske** (Hermann-Mauguin):

zrcalno ravnino : m

center inverzije : I

V nekem telesu (kristalu, osnovni celici, molekuli) je lahko HKRATI prisotnih več simetrijskih elementov. Vse slike generiramo tako, da zaporedoma izvedemo vse simetrijske operacije.

Simetrijski elementi morajo imeti **skupno točko** (posledica ; kombinacija točkovnih simetrijskih elementov pusti namanj eno točko v prostoru nepremaknjeno - **TOČKOVNA SIMETRIJA.**

Prostorska skupina popolnoma opiše simetrijo znotraj osnovne celice in preko nje celotnega kristala.

Asimetrična enota: Najmanjši del osnovne celice, ki je potreben za generiranje celotne vsebine osnovne celice.

Izhodišče mreže postavimo v točko z maksimalno točkovno simetrijo (če je prisoten, je to navadno center inverzije, ne vedno –odločimo se za eno od obeh možnosti – imamo dve alternativni izhodišči).

Kemija mejnih površin

Med atomi na površini trdne snovi in molekulami plina ali tekočine, ki to snov obdaja, obstajajo privlačne sile (po značaju molekulske).

Razlog : površinski gradniki trdne snovi z matično snovjo povezani le z ene strani, zato

Se molekule iz okolice adsorbirajo na površino.

Pri tem se toplota sprošča (tipično okoli 50 kJ/mol, pri kemisorpciji 10 krat več).

Poznamo več tipov adsorpcije:

- enoplastna

- večplastna adsorpcija

- kapilarna kondenzacija in

- kemisorpcija (primer $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4$).

Količina adsorbirane snovi (adsorbata) je odvisna od:

- aktivne površine adsorbenda (do več 1000 m²/g),

- temperature in-parnega tlaka adsorbata.

Količino adsorbata, vezano pri določenih pogojih določimo z **adsorpcijsko izotermo** s katero lahko določimo tudi **tip adsorpcije**.

Praktična uporaba adsorpcije:

ločevanje snovi, sušenje (zeoliti), čiščenje vode...

Poskus: adsorpcija barvila na aktivnem oglju.

Raztopine

Raztopine so večkomponentni, fizikalno homogeni sistemi.

Procesu raztapljanja: molekule topila (vode) obdajo (solvatirajo - hidratizirajo) ione ali molekule topljenca.

Hitrost raztapljanja je odvisna od hitrosti prenosa delcev topljenca v raztopino.

Poskus: raztapljanje CuSO_4 z **mešanjem in brez mešanja**.

Toplota raztapljanja: ponavadi je raztapljanje **eksotermno**, lahko pa je tudi **endotermno**.

Poskus: raztapljanje H_2SO_4 in NH_4NO_3 .

Koncentracija raztopine je **mera za množino topljenca v raztopini**.

Topnost podajamo kot **koncentracijo nasičene raztopine**, (največkrat pa kot maso topljenca na 100 g vode).

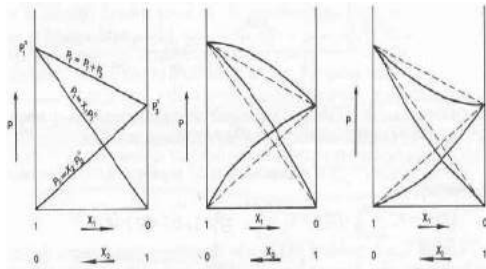
Parni tlak raztopine je vsota parnih tlakov topila in topljenca ($P = \sum P_i$),

Za katere velja enačba (Raoultov zakon): $P_i = X_i P_i^{\circ}$

(P_i° je parni tlak čiste komponente, X_i pa množinski delež).

Realne raztopine : odstopajo od Raoultovega zakona.

Če je topljenec plin, Raoultov zakon ne velja.



Slika 6.3. Odvisnost parnega tlaka raztopine od koncentracije: a – primer idealne raztopine; veljavnost Raoultovega zakona v vsem koncentracijskem območju; b – realna raztopina; pozitivno odstopanje od Raoultovega zakona; c – realna raztopina; negativno odstopanje od Raoultovega zakona

Če je topljenec **nehlapen**, se **parni tlak** raztopine **zniža**.

Znižanje tališča, zvišanje vrelišča pri raztopinah z nehlapnim topljencem je posledica znižanja parnega tlaka in je podano z enačbama:

$$\Delta T_t = K_k m \quad \Delta T_v = K_e m$$

(K_k in K_e sta krioskopska in ebulioskopska konstanta, m pa je molalna koncentracija.)

S krioskopijo in ebulioskopijo : določimo **molске mase**.

Osmoza : pojav prehajanja topila skozi polpropustno membrano iz manj konc. v bolj konc. razt.

Poskus: trenje kvasa in soli.

Osmotski tlak ; odvisen od molarnosti (van't Hoff).

$$\pi = cRT$$

Pri elektrolitih vpeljemo korekcijski faktor i :

$$\pi = icRT$$

Vrednost i je vedno blizu celega števila - števila ionov, na katere disociira elektrolit .

Koligativne lastnosti raztopin : tiste, ki so odvisne le od števila raztopljenih delcev (ionov, molekul), ne pa od njihove vrste, velikosti, oblike, naboja...

te lastnosti so:

- Znižanje parnega tlaka
- Zvišanje vrelišča
- Znižanje zmrzišča
- Osmotski tlak

Elektroliti : Topljenci, ki v vodni raztopini prevajajo električni tok

Delimo jih v tri skupine snovi:

- Kisline,
- Baze,
- Soli.

Razlog prevajanja: ker so v raztopini prisotni gibljivi nabiti delci (nosilci naboja - ioni).

Ioni so v raztopini prisotni zaradi disociacije - ločitve nevtralnih spojin (ionskih ali molekulskih) na pozitivne in negativne ione s pomočjo molekul topila)

Močni elektroliti močno disociirajo - večina raztopljene snovi je v obliki **hidratiziranih ionov**.

Šibki elektroliti slabo disociirajo - večina raztopljene snovi je v obliki **hidratiziranih molekul** (ki so nevtralne in ne prenašajo naboja).

Če je topljenec ionski kristal, je praviloma **močan elektrolit**, ioni se **že ob raztapljanju ločujejo** (hidratizirajo se posamič) in je v raztopini veliko gibljivih nabitih delcev.

Izjema : Ionske snovi, ki so **netopne** ali **zelo slabo topne**.

Električna prevodnost topljencev : je odvisno od stopnje disociacije.

Stopnja disociacije je delež disociirane snovi (razmerje množine disociiranega topljenca in celotne množine topljenca (disociiranega in nedisociiranega).

Če raztopimo c_0 molov topljenca AB_2 , disociira pa ga c molov:

$c_0 AB_2 \rightarrow cA + 2cB + (c_0 - c)AB_2$ je stopnja disociacije:

$$\alpha = c/c_0$$

Disociacija pojasni korekcije, ki so za elektrolite potrebne pri krioskopiji, ebulioskopiji in osmotskem tlaku. Korekcijski faktor i podan z enačbo:

$$i = 1 - \alpha + v\alpha$$

kjer je v število ionov, ki nastane pri disociaciji ene molekule oziroma formulske enote.

V razt. **poleg disociacije** nastopa **tudi asociacija -začasno povezovanje ionov nazaj v molekule** (pri molekularnih elektrolitih) ali ionske pare - psevdomolekule (pri ionskih elektrolitih).

Pri **običajnih koncentracijah stopnja disociacije** tudi pri **ionskih elektrolitih manjša od 1**.

Med disociacijo in asociacijo se vzpostavi RAVNOTEŽJE: je odvisno od koncentracije in temperature.

Stopnjo disociacije; mogoče določiti eksperimentalno z meritvijo prevodnosti:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^\infty$$

Kemijsko ravnotežje:

Ko vzpostavimo reakcijske pogoje se lahko godi troje:

1. Reakcija teče, porabi se vsaj eden od reaktantov (ireverzibilna reakcija)
2. Reakcija ne teče, pri danih pogojih pa bi ireverzibilno potekla reakcija v nasprotni smeri (iz C in D bi nastala A in B)
3. Reakcija teče nastane določena količina produktov, potem se na videz ustavi, takrat je v ravnotežju – v zmesi so prisotni tako reaktanti kot produkti

Termodinamski pogled na ravnotežje:

2. stavek termodinamike pravi: pri spontanah ireverzibilnih procesih celokupna entropija (vsota entropij sistema in okolice) povečuje

$$dS = (dE + PdV)/T \geq dQ/T$$

Starejša formulacija: pri spontanah procesih toplota ne more prehajati s hladnejšega na toplejše telo.

Entropija S je **funkcija stanja**, ki jo lahko opredelimo tudi kot **“mero za nered”** in ima fizikalno ničlo.

3.termodinamike:

Popolnoma urejen monokristal pri temperaturi absolutne ničle ima entropijo 0.

Reverzibilnih procesi: sprememba entropije je 0.

Če **računamo spremembo entropije** za kemijsko reakcijo (in okolico!), napovemo ali bo ta reakcija tekla ireverzibilno v desno ali levo ali pa bo v ravnotežju.

Študij ravnotežij: primernejša funkcija **PROSTA ENTALPIJA** (Gibbsova prosta energija)

Je funkcija stanja, ki je definirana kot:

$$G = H - TS$$

G je odvisna od stanja sistema (nič od okolice), iz spremembe entalpije za reakcijo pa ugotovimo smer spontanega procesa:

< 0 ... reakcija **teče spontano**

$\Delta G = 0$... reakcija je **v ravnotežju**

> 0 ... reakcija **teče v nasprotni smeri**

ΔG ; sprememba proste entalpije (podobno kot sprememba entalpije - od vsote entalpij produktov odštejemo vsoto entalpij reaktantov). Odvisna je od pogojev- tlak, T in konc. reaktantov in produktov.

Enačba zakona o vplivu koncentracij:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K je konstanta ravnotežja; odvisna od zunanjih pogojev - temperature in tlaka (tlaka le če gre za reakcijo med plini, pri kateri se spremeni celokupno število molov).

Iz zakona o vplivu konc.; mogoče napovedati, kaj se bo zgodilo če v nek ravnotežni sistem dodamo ali odvmemo katerega od reaktantov ali produktov.

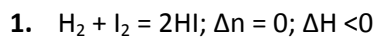
Če spremenimo tlak ali temperaturo odziv ravnotežnega sistema napove Le Chatelier-jev princip.

- ravnotežni sistem poskuša nevtralizirati zunanjo spremembo.

↑T temperature potisne **reakcijo v endotermno smer,**

↑P tlaka pa v smer, kjer **nastane manjša množina plinastih produktov**

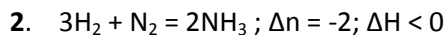
Primeri:



Tlak na ravnotežje ne vpliva, ker je množina (število molov) reaktantov enaka množini produktov.

↑T poveča delež reaktantov v zmesi, reakcija **poteče v endotermno smer - v levo**

↓ temperature, poteče **reakcija v desno.**



↑tlaka poveča delež produktov, s tem se zmanjša množina plinov (sistem s tem poskuša znižati tlak).

↑temperature poveča delež reaktantov v zmesi, reakcija poteče v endotermno smer - v levo

↓T poteče reakcija v desno).

Eksotermne reakcije :

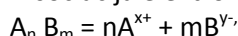
izvajamo : pri čim nižji temperaturi, da povečamo delež produktov v zmesi (izkoristek)

V nasprotju s kinetiko - reakcije pri nizkih temperaturah **ne tečejo** ali tečejo **zelo počasi.**

kompromis (zadovoljiv izkoristek pri zadovoljivi hitrosti - pomagamo **s katalizatorji, ki na ravnotežje ne vplivajo, povečajo pa hitrost**). *Primer je sinteza amoniaka.*

Ravnotežje pri elektrolitih:

Disociacija elektrolitov; ravnotežen proces:



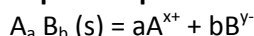
konstanto ravnotežja imenujemo konstanta disociacije:

$$K_d = \frac{[A^{x+}]^n [B^{y-}]^m}{[A_n B_m]}$$

Konstanta disociacije in stopnja disociacije sta povezani:

$$K_d = c^{(n+m-1)} n^n m^m (\alpha^{(n+m)}) / (1 - \alpha)$$

Topnostni produkt:



$$K_{sp} = [A^{x+}]^a [B^{y-}]^b$$

Med standardno prosto entalpijo raztapljanja in topnostnim produktom obstaja zveza:

$$\Delta G_o \text{raztap.} = -RT \ln K_{sp}$$

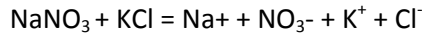
Ionska reakcija poteče če nastane:

a) slabo topen produkt (se izloči iz raztopine kot oborina),

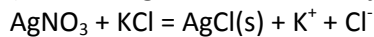
b) slabo disociiran produkt (v raztopini je prisoten v molekulah),

c) hlapen molekularni produkt (izhlapi iz raztopine)

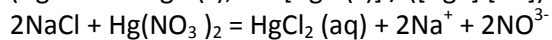
Primeri ionskih reakcij:



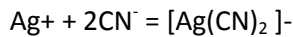
(nič se ne zgodi - ionska reakcija ne poteče)



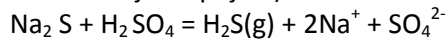
($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$; $K = [\text{AgCl(s)}] / ([\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]) \gg 1$; izloči se slabo topen srebrov klorid)



($\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$; $K = [\text{HgCl}_2] / ([\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2) \gg 1$; nastanejo molekule slabo disociiranega živosrebrega klorida)



($K = [\text{Ag(CN)}_2^-] / ([\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2) \gg 1$; nastanejo zelo slabo disociirani diciano argentatni ioni - koordinacijska spojina)



(H_2S izhlapeva iz raztopine - tudi če konstanta ni zelo velika, reakcija teče, ker je H_2S slabo topen)

Protolitske reakcije:

ionske reakcije med bazami in kisljinami .

Definicije kisljin in baz:

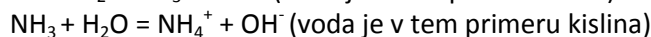
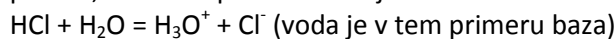
1. Arrhenius: kislina odceplja H^+ , baza odceplja OH^- .

(Velja le za vodne raztopine, nevtralizacija je reakcija med H^+ in OH^- , nastane voda - slabo disociirana.)



2. Bronsted: kislina odceplja H^+ , baza veže H^+ .

(Bolj splošna od Arrheniusove, še vedno velja le za protolitske reakcije - reakcije, kjer je udeležen proton, ista snov pa lahko deluje kot baza ali kot kislina.)

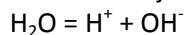


3. Lewis: kislina je akceptor elektronskega para, baza je donor elektronskega para.

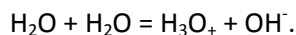
(Splošna, velja za vse sisteme, nekoliko spremeni pojem kislina - kislina ni HCl ampak H^+ .)

Protolitska ravnotežja v vodnih raztopinah:

V vodi obstaja ravnotežje:



ozitoma v skaldu z Bronstedovo definicijo:



Vrednost konstante ravnotežja pa je majhna:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

V destilirani vodi sta koncentraciji H_3O^+ in OH^- enaki in velja:

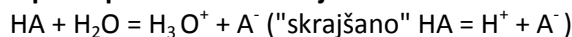
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Koncentracija hidratiziranih protonov določa kislost raztopine

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+], \text{ oziroma } -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

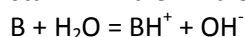
Podobno lahko definiramo pOH ($\text{pH} + \text{pOH} = 14$).

Tipično protolitsko reakcijo kisline z vodo lahko zapišemo:



$$K_1 = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Ker je koncentracija H_2O pravzaprav koncentracija H_3O^+ in ker je koncentracija vode skoraj konstantna, sta K_1 in K_a ekvivalentni - uporabljamo K_a in analogno K_b .



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Podobno kot pH in pOH uporabljamo tudi pKa in pKb :

$$\text{pKa} = -\log K_a ; \text{pKb} = -\log K_b$$

Tabela 9.2. pK_a vrednosti nekaterih protolitskih ravnotežij pri 25 °C

protolitska reakcija	pK_a
$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$	-9
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	-6
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	-3
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	-1,3
$\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_3^-$	0
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1,9
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	2
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	2,2
$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	3,1
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,7
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$	7,1
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	7,2
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$	9,2
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	9,4
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10,4
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12,3
$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$	12,9
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	15,7
$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^{2-}$	24

Ioni soli : konjugirane kisline in baze, zato protolitsko reagirajo z vodo.

Razlika v jakosti konjugiranih kislin in baz povzroči: da nekatere vodne raztopine soli niso nevtralne.

Primeri:

NaCH_3COO (rahlo bazičen)

Na_2CO_3 (močno bazičen)

NH_4Cl (rahlo kisel)

FeCl_3 (močno kisel)

Sol močne kisline in šibke baze: je kislina.

Sol močne baze in šibke kisline: je bazična.

$K_{\text{prot.}} = 10^{-14} / K_a$

Pufri:

Raztopine šibkih kislin (ali baz) in njihovih soli .

Značilnost: da se jim ob znatnem dodatku kislin ali baz pH le malo spremeni.

Dodatek kisline povzroči, da se del anionov soli pretvori v nedisociirano kislino, dodatek baze pa obratno.

Pri pufrih je **zelo pomembna njihova koncentracija** -ta določa, koliko kisline ali baze lahko dodamo brez znatne spremembe pH (toliko, da "porabimo" ves A^- oz. HA).

Enačbo $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$ lahko "preberemo" tudi drugače:

Če spreminjamo pH z dodatkom močnih baz in kislin, se spreminja razmerje $[A^-]/[HA]$.

Pri določenem pH je to razmerje točno določeno, ne glede na začetno stanje.

Primeri:

Raztopini očetne kisline zvišamo pH (z dodatkom močne baze).

Kislina se pretvori v konjugirano bazo - acetatni ion.

Raztopini acetata znižamo pH (z dodatkom močne kisline).

Acetat se pretvori v nedisociirano očetno kislino, v raztopini ostane sol močne kisline, ki je "izpodrinila" šibkejšo kislino.

Pufrske raztopine :

- pomembne pri eksperimentalnem delu in v bioloških sistemih

Spreminjanje razmerja $[A^-]/[HA]$ v odvisnosti od pH uporabljamo pri indikatorjih.

Indikatorji: so šibke kisline ali baze, ki so v protonirani (kislina ali konjugirana kislina) obliki drugačne barve kot v deprotonirani (baza ali konjugirana baza).

Acidimetrična titracija je metoda kvantitativne kemijske analize, pri kateri znani prostornini kisline (ali baze) z neznan koncentracijo postopoma dodajamo bazo (ali kislino) z znano koncentracijo in merimo prostornino dodanega reagenta.

Ekvivalentna točka : podana s prostornino reagenta, ki ga dodajamo in je dosežena takrat, ko je ekvivalentna množina baze enaka ekvivalentni množini kisline.

Ekvivalentna množina kisline (baze) je množina kisline (baze) pomnožena s številom molov protonov, ki jih odceplja (veže) en mol kisline (baze).

$$n_e = z n = z c V$$

Kemijska kinetika razloži:

- pri kakšnih pogojih se reakcija sproži,
- kako je hitrost reakcije odvisna od koncentracij reaktantov in produktov,
- kako je hitrost reakcije odvisna od temperature.

DEFINICIJA hitrosti kemijske reakcije:

odvod koncentracije reaktantov (ali produktov) po času:

reakcija: $A + 2B = C + 3D$

hitrost: $d[A]/dt = (1/2)d[B]/dt = -d[C]/dt = -(1/3)d[D]/dt$

Poskus: Razpad $Na_2S_2O_3$ v kislem: $Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S$

[A] pomeni koncentracijo spojine A v molih na liter

Večja koncentracija (praviloma) reakcijo pospeši (koliko, je odvisno od **mehanizma** reakcije).

Višja temperatura reakcijo pospeši (vedno – molekule se hitreje gibljejo).

Poskus: vžig vodika na Pt-azbestu

Katalizatorji so snovi, ki se pri reakciji **ne porabljajo in ne nastajajo, spremenijo pa mehanizem reakcije in reakcijo POSPEŠIJO.**

Inhibitorji so snovi, ki se pri reakciji **ne porabljajo in ne nastajajo, spremenijo pa mehanizem reakcije in reakcijo ZAVIRAJO.**

Koncentracijska odvisnost hitrosti ; odvisna od MEHANIZMA reakcije.

Mehanizem ; zaporedje korakov – elementarnih procesov – ki vodijo od reaktantov do produktov.

Mehanizem in energija (enostopenjski proces)

Pomembna je orientacija molekul ob trku!

Če je v elementarnem procesu udeleženi **n** molekul,
je proces **n- molekularen** in je ta elementarni proces **n-tega** reda.

Če poznamo mehanizem reakcije: napišemo koncentracijsko odvisnost reakcijske hitrosti.

Obratno ne velja – iz znane koncentracijske odvisnosti ni mogoče enolično določiti mehanizma (več različnih mehanizmov ima enake koncentracijske odvisnosti hitrosti).

Delovanje katalizatorjev – homogena kataliza

Katalizator spremeni reakcijski mehanizem in tako zniža aktivacijsko energijo.

Delovanje katalizatorjev – heterogena kataliza

Reakcija poteče med molekulami, adsorbiranimi na površino katalizatorja.

Energijski profil za reakcijo $CO + NO = CO_2 + N_2$

Reakcija na površini katalizatorja ima več vmesnih stanj,
aktivacijska energija je nižja od reakcije v plinski fazi.

Odvisnost hitrosti kemijske reakcije od temperature

Hitrost s temperaturo narašča, Arrheniusova enačba.

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

k_0 ... konstanta značilna za posamezno reakcijo

E_a ... aktivacijska energija

Aktivacijska energija:

- empirični parameter, ki opredeljuje odvisnost reakcijske hitrosti od temperature.

Oksidacija in redukcija, elektrokemija

S tehtanjem reaktantov in produktov (zakon o ohranitvi mase) je bil Lavoisier sposoben postaviti boljšo teorijo - gorenje je spajanje s kisikom (**oksidacija**).

Redukcija: pomeni odvzemanje kisika.

Oksidacija ; proces oddajanja elektronov.

Redukcija ; proces sprejemanja elektronov

Primeri:

Na = Na⁺ + e⁻ (oksidacija, Na je reducent, se oksidira - odda elektron)

Cl + e⁻ = Cl⁻ (redukcija, Cl je oksidant, se reducira - sprejme elektron)

Oba procesa vedno tečeta vzporedno - ena snov elektrone oddaja, druga jih sprejema.

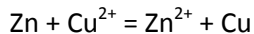
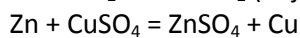
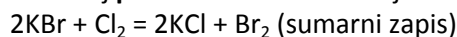
To dogajanje imenujemo **redoks** reakcije;

Tečejo **vzporedno z ionskimi reakcijami** (v vodnih raztopinah predvsem protolitskimi).

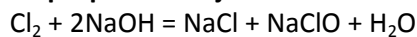


(HNO₃ ima dvojno vlogo - oksidanta in kisline)

Še nekaj **primerov** redoks reakcij:

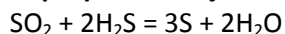


Disproporcionacija:



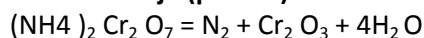
(reaktant je hkrati oksidant in reducent).

Koproporcionacija:



(reaktanta vsebujeta atom elementa v različnih oksidacijskih stanjih - v produktu je oksidacijsko stanje enako).

Avtoredukcija (poskus):

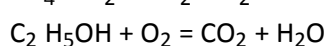
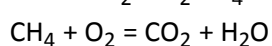
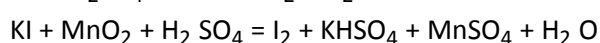
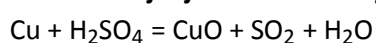


Oksidacijsko število je naboj, ki bi ga imel ion, če bi bila spojina popolnoma ionska.

Pri določanju oksidacijskih števil si pomagamo z osnovnimi pravili:

- oksidacijsko število elementov je 0,
- oksidacijsko število elementov 1. skupine je +1 (izjema je vodik v hidridih kjer ima oksidacijsko število -1),
- oksidacijsko število kisika je -2 razen v peroksidih kjer je -1,
- oksidacijska števila psevdohalogenidov (CN⁻, SCN⁻...) so -1,
- molekula (stehiometrijska enota) je navzven elektronevtralna...

Primeri urejanja redoks reakcij:



Kot pri **protolizi** za **prenos protonov** med kislinami in bazami, gre pri **redoks reakcijah** za **prenos elektronov** med reducenti in oksidanti.

Tako kot kislina postane konjugirana baza, ko odda proton, postane reducent oksidant, ko odda elektron.

Govorimo o redoks paru oziroma o **oksidirani in reducirani obliki** reaktantov.

Primer: $\text{Na} + 1/2\text{Cl}_2 = \text{NaCl}$ ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)

Redoks para sta Na in Na⁺ ter Cl⁻ in Cl₂.

Na in Cl⁻ sta reducenta (oddajata elektrone).

Na⁺ in Cl₂ sta oksidanta (sprejemata elektrone).

Oksidirana oblika je oksidant, reducirana pa reducent.

Smer reakcije ;določena z razmerjem jakosti oksidantov med reagenti (reducira se močnejši oksidant).

$\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} = /$ (reakcija ne poteče - nič se ne zgodi)

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Cu²⁺ je močnejši oksidant od Zn²⁺.

Par $\text{Cu} + \text{Zn}$ ne more reagirati, ker sta oba reducenta (nobeden ne more sprejeti elektronov, ki pa bi jih oba lahko oddala).

Par $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ prav tako ne more reagirati, ker sta oba oksidanta (nobeden nima elektronov, ki bi jih lahko oddal, oba pa bi jih lahko sprejela)

Compound or ion	Oxidation state
NO_3^-	+5
N_2O_4	+4
NO_2^-	+3
NO	+2
N_2O	+1
N_2	0
NH_2OH	-1
N_2H_4	-2
NH_3	-3

This species cannot be oxidized further

This species cannot be reduced further

Oxidation half-reaction (reducing agent)

Reduction half-reaction (oxidizing agent)

Oksidacijska moč: V vrsti Mg, Al, Zn, Cu, Ag ... narašča

Redoks reakcijo lahko izvedemo tudi če sta redoks para prostorsko ločena:

Daniellov člen ima napetost 1.11 V, redoks para sta

Zn²⁺/Zn in Cu²⁺/Cu,

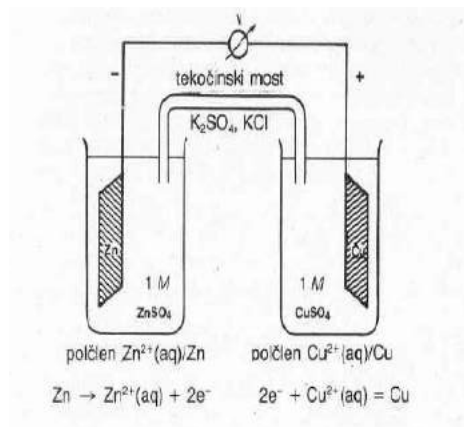
reakcijo (glej zgoraj) lahko zapišemo kot dve »polreakciji«:

Cu²⁺ + 2e⁻ = Cu,

Zn = Zn²⁺ + 2e⁻,

ki ju imenujemo tudi **reakciji polčlenov**, ker redoks para imenujemo tudi **polčlena**.

Daniellov člen – eksperiment



Slika 10.1. Galvanski člen: Daniellov člen $Zn^{2+}(aq)/Zn, Cu^{2+}(aq)/Cu$

Polčleni so lahko tudi **hidratizirani ioni**, pri katerih je ponavadi **elektroda (kolektor toka)** platinska, velikokrat pa poteka vzporedno še ionska reakcija:

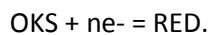


Vsak polčlen ima določen **normalni potencial** (25°C in 101,3 kPa, koncentracija oz. aktivnosti reaktantov 1), **razlika normalnih potencialov polčlenov pa je napetost člena**.

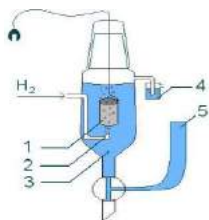
Potencial standardne vodikove elektrode, nam služi za razvrstitev polčlenov po naraščajočem potencialu.

Redoks vrsto ali **elektrokemijska napetostna vrsta**; kvantitativna razvrstitev oksidantov po oksidacijski moči.

V redoks vrsti vedno pišemo reakcije polčlenov v smeri



Standardna vodikova elektroda; je v raztopino H_2SO_4 pomočena elektroda iz "gobaste" platine, ki jo obliha vodik s tlakom 101.3 kPa. Aktivnost (normalizirana koncentracija) H_3O^+ ionov raztopini je 1.



1. platinska elektroda
2. šoba za dotok vodika
3. raztopina H_2SO_4
4. plinska zapora,
5. Dotok kisika

Tabela 10.1. Redoks vrsta

redoks par	U ⁰ (V)	redoks par	U ⁰ (V)
Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,03	2 H ₂ O ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2 H ₂ O	0,000
Rb ⁺ + e ⁻ ⇌ Rb	-2,93	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺	0,14
K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,925	Bi ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Bi	0,29
Cs ⁺ + e ⁻ ⇌ Cs	-2,92	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0,34
Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba	-2,91	2 ClO ⁻ + 2 H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Cl ₂ + 4 OH ⁻	0,40
Sr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sr	-2,89	O ₂ + 2 H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ 4 OH ⁻	0,401
Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,87	I ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 I ⁻	0,53
Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,71	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	0,75
La ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ La	-2,52	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2 Hg	0,792
Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2,37	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	0,799
H ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 H ⁻	-2,25	NO ₃ ⁻ + 4 H ₂ O + 3 e ⁻ ⇌ NO + 6 H ₂ O	0,94
Lu ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Lu		Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 Br ⁻	1,08
Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,66	MnO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O + 3e ⁻ ⇌ MnO ₂ + 4 OH ⁻	1,23
PO ₄ ³⁻ + 2 H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ HPO ₄ ²⁻ + 3 OH ⁻	-1,12	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 8 H ₂ O + 3e ⁻ ⇌ Cr ³⁺ + 12 H ₂ O	1,30
2 SO ₄ ²⁻ + 2 H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ S ₂ O ₄ ²⁻ + 4 OH ⁻		O ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 O ²⁻	1,36
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ SO ₃ ²⁻ + 2 OH ⁻	-0,93	2 BrO ₃ ⁻ + 12 H ₂ O + 10e ⁻ ⇌ Br ₂ + 16 H ₂ O	1,50
Se + 2e ⁻ ⇌ Se ²⁻	-0,92	MnO ₄ ⁻ + 8 H ₂ O + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 12 H ₂ O	1,51
Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,763	MnO ₂ + 4 H ₂ O + 3e ⁻ ⇌ MnO ₂ + 6 H ₂ O	1,68
Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,44	Ce ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Ce ³⁺	1,74
S + 2e ⁻ ⇌ S ²⁻	-0,43	O ₃ + 2 H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ O ₂ + 3 H ₂ O	2,07
SeO ₄ ²⁻ + 3 H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ Se + 6 OH ⁻	-0,37	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 e ⁻ ⇌ 2 SO ₄ ²⁻	2,1
H ₂ PO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ P ₂ O ₄ + 3 H ₂ O	-0,28	XeF ₂ + 2e ⁻ ⇌ Xe + 2 F ⁻	2,2
Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,13	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 F ⁻	2,87
2 D ₂ O ⁺ + 2e ⁻ ⇌ D ₂ + 2 D ₂ O (deuterij)	-0,003		

Napetosti členov: izračunamo iz napetostne vrste.

Te so termodinamske količine - povedo le v katero smer bi tekla reakcija in koliko energije bi se pri tem sprostil.

Svinčev akumulator:



Ker se H₂SO₄ porablja, je gostota elektrolita merilo izpraznjenosti akumulatorja.

Zdrži velike tokove! Nima »spominskega efekta«.

Zmore veliko ciklov polnjenja – praznjenja.

Litijske baterije (za enkratno uporabo)

• Anoda je kovinski litij, katode so zelo različne (od tekočih – SOCl₂, do trdnih - MnO₂) in z različnimi elektroliti.

Zakaj je dober Li, ker je lahek in ima najnižji potencial (napetost baterije je odvisna od katode)

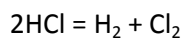
Pasivacija; površinska reakcija, do katere pride v vsakem elektrolitu in prevleče površino s korozijskimi produkti.

Elektroliza (poteka tudi pri polnjenju akumulatorjev)

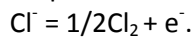
- je proces pri katerem redoks reakcija poteka pod vplivom zunanje napetosti v obratni smeri, kot bi potekala spontano.

Uporaba: za »razkroj spojin« (pridobivanje elementov ali drugih spojin)

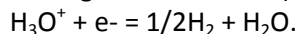
Primer: elektroliza raztopine HCl:



Na pozitivni elektrodi (anodi) poteka oksidacija (ioni oddajajo elektrone):



Na negativni elektrodi (katodi) poteka redukcija (ioni prejema elektrone):



Elektroliza začne teči pri neki določeni napetosti (izločilna napetost), nadaljnje povečanje napetosti pa reakcijo pospeši.

Povečevanju napetosti elektrolize se lahko dogaja marsikaj (raztapljanje elektrod, izločanje kovin, razgradnja elektrolita...).

- odvisno od snovi, ki so prisotne v elektrolitski celici (elektrode, elektrolit...).

Sistem mora biti dobro definiran in materiali primerno izbrani.

Elektroliza NaCl na Fe elektrodah daje na anodi(+) klor, na katodi(-) pa vodik (v raztopini ostane NaOH).

Če za katodo(-) uporabimo Hg, na katerem ima vodik zelo veliko prenapetost, se izloči Na v obliki amalgama.

Koordinacijske spojine

- vsebujejo stabilno enoto, ki vključuje centralni atom (ion) in ligande.

Centralni atom (ion) mora biti pri danih pogojih obstojen tudi sam (nevezan v koordinacijsko spojino).

Primeri: $\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{AlF}_6]^{3-}$

$\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

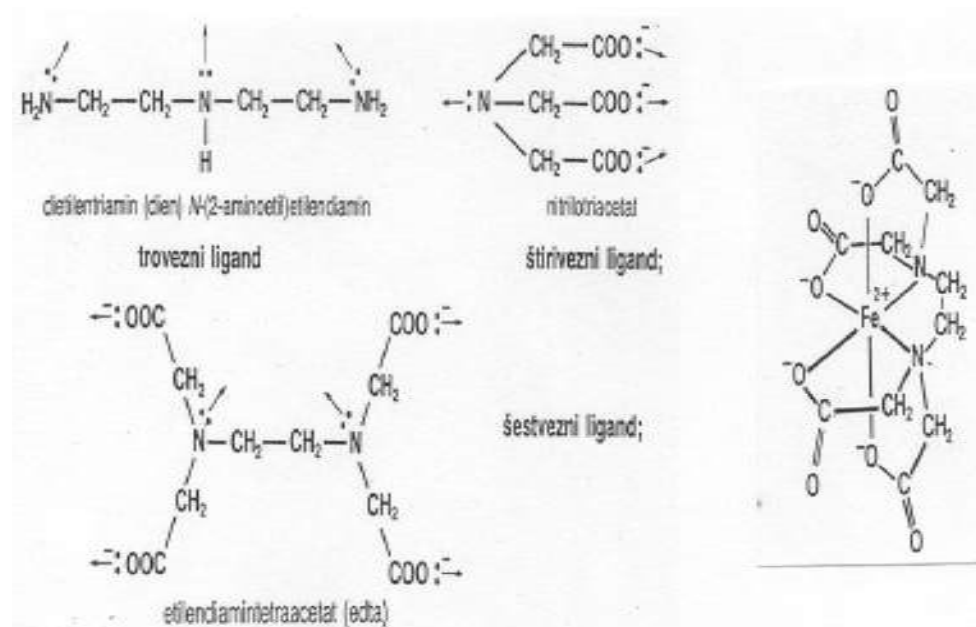
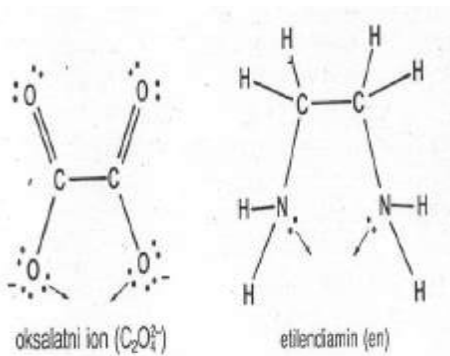
Spojine kot so CH_4 , BF_3 , H_2SO_4 ... **ne** spadajo med koordinacijske spojine.

V koordinacijski spojini; gre za interakcijo med Lewisovo kislino (centralni atom) in Lewisovimi bazami (ligandi). Vežejo se preko elektronskega para, ki ga donira ligand.

Centralni atomi; največkrat prehodne kovine, ligandi pa voda, amoniak, amini, halogeni, karboksilati...

Nekateri ligandi imajo več prostih elektronskih parov - večvezni ligandi

Ligand; lahko vezan tudi na več centralnih atomov - večvezni ligand, večjedrna koordinacijska spojina.



Koordinacijsko število; število ligandov okoli centralnega atoma (iona).

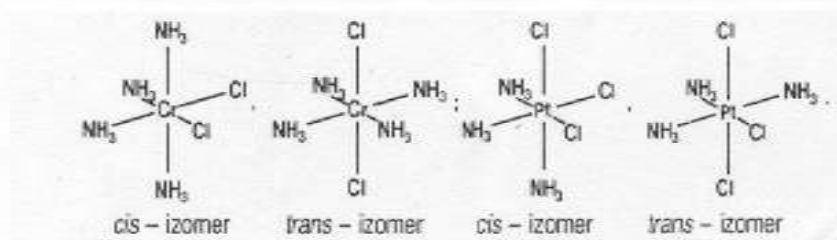
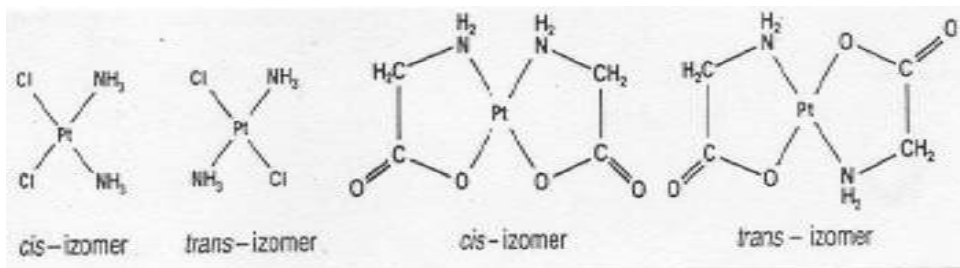
- določa geometrijo koordinacijske spojine -pri nekaterih koordinacijskih številih je več možnosti

Koordinacija (pogostost, glej stran 208 v skripti!)

Pri koordinacijskih spojinah je možna izomerija ;

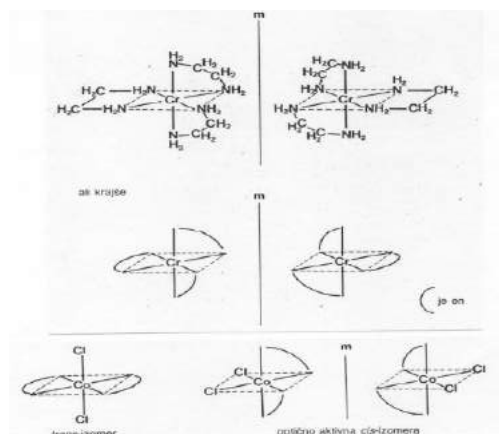
- dve koordinacijski spojini z enako sestavo imata različno zgradbo.

Strukturna izomerija (cis - trans) : pogosta pri kvadratnih in oktaedričnih spojinah:



Optična izomerija je pogosta pri oktaedričnih in tetraedričnih koordinacijskih spojinah.

Enantiomera ; zrcalni sliki drug drugega:



Vezi v koordinacijskih spojinah ;

- odgovorne za geometrijske, magnetne in optične (barva) lastnosti koordinacijskih spojin.

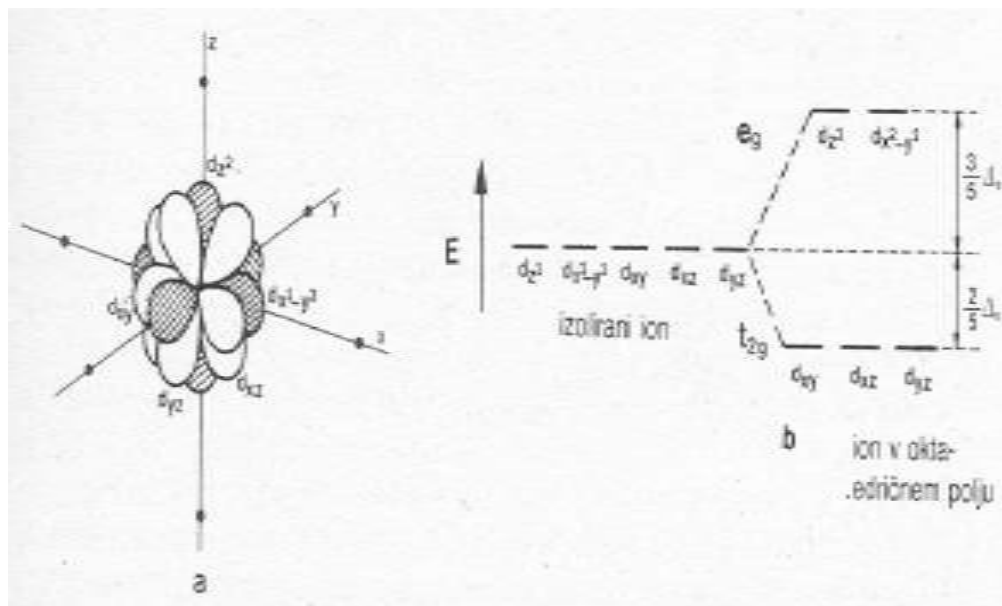
Osnova je Lewisov kislinsko-bazni kompleks (elektrone v prazne orbitale centralnega atoma prispevajo ligandi).

Energije in usmerjenost vezi pa razlagajo:

- Teorija MO, ki daje najboljše rezultate, je pa težje predstavljava,

- teorija kristalnega polja, ki upošteva vpliv točkastih nabojev na energije d orbital centralnega atoma

- teorija polja ligandov, ki upošteva še kovalentni prispevek.

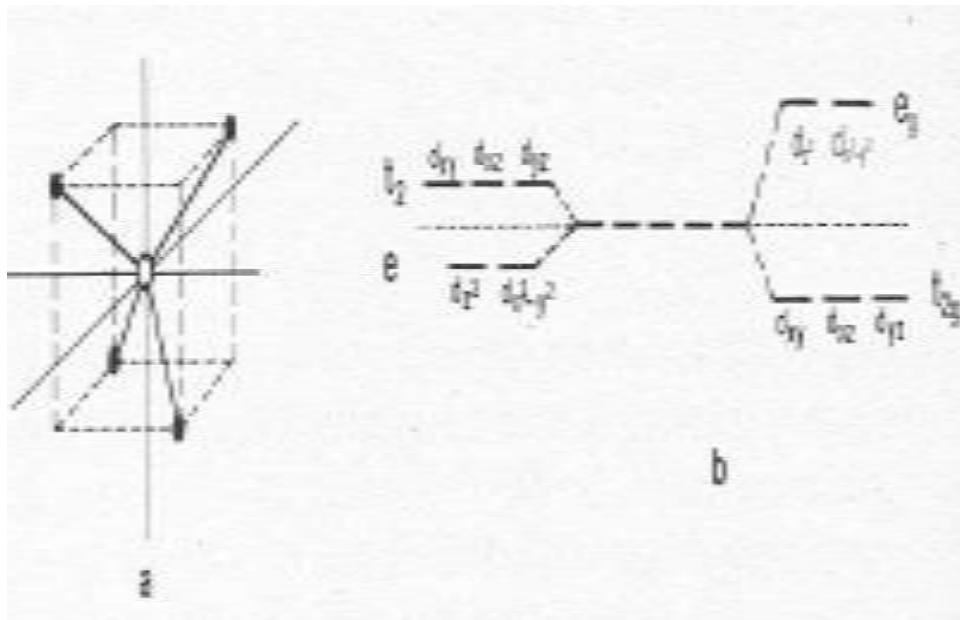


Slika- ion v oktaedričnem polju.

Vpliv ligandov na energije d orbital :

- odvisen od njihove razporeditve (glede na usmerjenost d orbital)

Tetraedrične koordinacija :

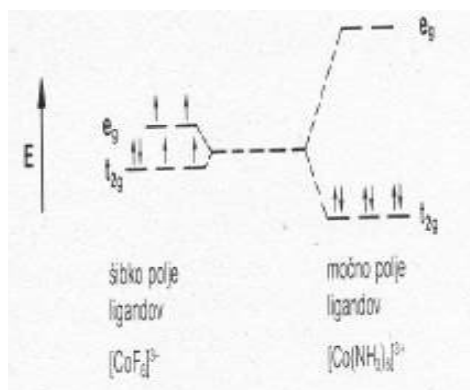


Ligandi imajo različno močan vpliv (različno velik razcep)

I < Br < Cl < F < OH < C2O4 ≈ H2O ≈ O2 < NCS ... NH3 < NO2 < CN

→ JAKOST POLJA NARAŠČA.

Razporeditev elektronov po orbitalah določa optične in magnetne lastnosti koordinacijskih spojin.



Poimenovanje koordinacijskih spojin

Ligandi:

-anioni: F^- - fluoro, Cl^- - kloro, H^- - hidrido, O_2^- -okso, O^- - hidrokso...H

-molekule in radikali: H_2O – akva, NH_3 – amin, NO – nitrozil...

-večvezni ligandi: en – etilendiamin, ox – oksalato $C_2O_4^{2-}$, EDTA – etilendiaminotetraacetato, $EDTA^{4-}$

Centralni atomi:

-v kationih slovensko ime z obrazilom –ov, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ heksaaminkobaltov(II) ion

-v anionih latinsko ime z obrazilom –at, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ heksacianoferat(III)

-v nevtralnih spojinah slovensko ime brez obrazila, $[PtCl_2(NH_3)_2]$ diamindikloroplatina(II)

Vrstni red –v imenu najprej navedemo ligande po abecedi, potem centralni atom, pozitivni del pred negativnim, v formuli anione pred molekulami, $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ pentaaminklorokobaltov(III) klorid.

Vodik in kisik

S tema začnemo pregled kemijskih lastnosti elementov in njihovih glavnih spojin, ker:

- sta v kemiji zelo pomembna,

- pomembna je njuna spojina - voda,

pri drugih elementih obravnavamo njihove spojine s kisikom in vodikom.

Vodik

Vodik ima najenostavnejšo strukturo med elementi.

Poznamo 3 izotope:

protij (H ali $1H$, v naravi ga je 99.9855 %)

devterij (D ali $2H$, v naravi ga je 0.0145 %),

in tritij (T ali $3H$, v naravi ga je 10-15 %)

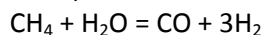
Viri in pridobivanje vodika:

V naravi je vodik med najbolj pogostimi elementi (1.02 masnih %, ali približno 16 atomskih %).

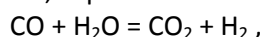
Glavni vir industrijskega pridobivanja ; voda.

Industrijsko pridobivanje:

1. Katalizirana reakcija med vodno paro in plinastimi ogljikovodiki (zemeljski plin ali plini pri predelavi nafte).



CO, ki pri tem nastane pretvorimo na katalizatorju v CO_2 :



CO_2 pa raztopino v vodi pod velikim tlakom (približno 3 MPa).

2. Reakcija med vodo in žarečim koksom:



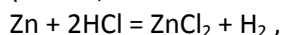
3. Elektroliza -največkrat vodne raztopine NaCl.

Nastaneta H_2 in Cl_2 , v raztopini preostane NaOH

Laboratorijsko pridobivanje vodika:

1. Reakcija med **kovino in kislino**

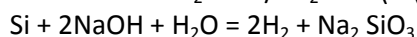
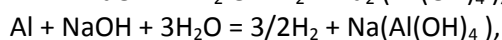
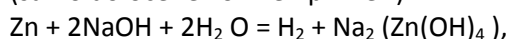
(kovine, ki so levo od vodika v napetostni vrsti):



je najprimernejša, izvedemo v Kippovem aparatu.

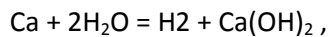
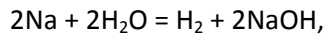
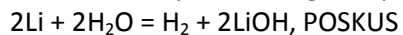
2. Reakcija med **kovino in hidroksidom**

(samo določene kovine - primeri):



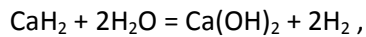
4. Reakcija **med kovino in vodo**

(samo kovine prve in druge skupine periodnega sistema):



Pri višji temperaturi reagira z vodno paro na podoben način mnogo kovin -načelno vse, ki so pred H_2 v napetostni vrsti (Fe, Mg, Zn...).

5. Reakcija **hidridov z vodo**



ta reakcija je priročna za pridobivanje vodika na terenu (preprosta izvedba, majhna masa reaktantov da precej vodika).

Fizikalne lastnosti vodika

Tališče 14.0 K, vrelišče 20.4 K, brezbarven,

-najmanjša gostota med snovmi (0.090 g/l pri 0°C in 101,3 kPa),

-difundira skozi razne materiale (poskus z vodikovim vodnjakom).

V vodi je H_2 slabo topen (0.022l H_2 /l H_2O pri 0°C in 101,3 kPa),

bolj pa v nekaterih kovinah - 1 cm³ Pd veže skoraj 1 l H_2 .

NEVARNOSTI VODIKA:

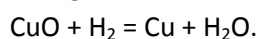
-Zelo vnetljiv (opustitev cepelinov)

-V določenih razmerjih s kisikom eksploziven!

Kemijske lastnosti vodika:

Vodik je reducent, reagira z mnogimi oksidi P

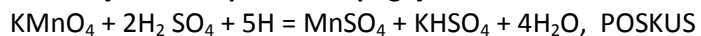
Primer:



Reakcije potekajo pri ↑T: vodik je zaradi močne vezi H-H precej nereaktiven.

Včasih moramo za reakcijo uporabiti nascentni vodik, ki je bistveno reaktivnejši od molekularnega.

Redukcija KMnO_4 pri sobnih pogojih : teče le z nascentnim vodikom



Vodik neposredno reagira z mnogimi:

-nekovinami (halogeni, kisik, žveplo, fosfor...)

- kovinami (alkalijske kovine, kalcij, barij...),

- Neposredno ali posredno tvori spojine z večino elementov.

Kisik

• je najpogostejši element v dostopnem delu Zemlje - vsak drugi atom je kisikov.

• Ima tri izotope: ¹⁶O - 99.759 %, ¹⁸O - 0.2039 % in ¹⁷O - 0.0371 %.

•**Elementarni kisik obstaja v dveh oblikah :**

- dvoatomnih molekulah O_2 in triatomnih molekulah (ozon O_3).

• energija vezi je velika (497.3 kJ/mol), jdkaj reaktiven.

- Spojine tvori z vsemi elementi razen helija, neona in argona.

•Z veliko večino elementov reagira neposredno (izjeme so Xe, Rn, halogeni razen F, nekatere žlahtne kovine).

Viri in pridobivanje:

V dosegljivem delu Zemlje je 50.5 masnih % kisika.

- Glavni vir je zrak, pomemben vir je tudi voda.

Industrijsko pridobivamo :

- največ s frakcionirano destilacijo utekočinjenega zraka (zrak vsebuje 78.09 molskih % N_2 , 20.95 mol. % O_2 , 0.93 mol. % Ar, 0.03 mol. % CO_2 ...).

Utekočinjanje zraka:

- poteka po Lindejevem postopku
- Joule-Thomsonov efekt (hlajenje plinov ob ekspanziji)
- Zrak stisnejo na 2 107 Pa in ga ekspandirajo na sobni tlak - 105 Pa
- Pri tem se ohladi za 45 °C.
- Že ohlajeni zrak hladi novega stisnjenelega in temperatura v nekaj ciklih doseže vrelišče.

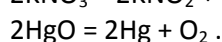
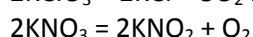
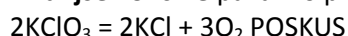
industriji ;

v manjšem merilu pridobivajo z elektrolizo vodnih raztopin hidroksidov ali oksokislin.

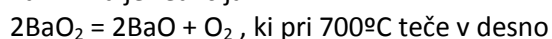
Porabniki kisika ; železarne (reguliranje redukcijskih procesov v plavžih).

V laboratoriju kisik velikokrat vzamemo iz jeklenk.

-**Manjše količine** pa lahko pridobivamo iz oksosoli s segrevanjem:



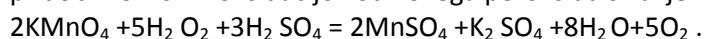
Zanimiva je reakcija:



- pri 500°C pa v levo, v prejšnjem stoletju edini tehnološki način pridobivanja kisika.

Brez segrevanja :

pridobimo kisik z oksidacijo vodikovega peroksida s kalijevim manganatom VII:



Fizikalne lastnosti kisika

Vrelišče -183 °C, tališče -219 °C. Je paramagneten.

Topnost v vodi pri 0°C in 101,3 kPa je 0.049 l na 1l vode (pri višji temperaturi manj - toplotni izpusti v reke in potoke so omejeni!

Kemijske lastnosti kisika:

Spajanje s kisikom, v veliko primerih povezano s sproščanjem toplote in svetlobe (gorenje), kar uporabljamo za pridobivanje energije.

Spajanje s kisikom:

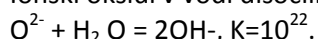
- je tudi temelj procesov dihanja, trohnenja, gnitja, korozije.

Okside delimo na :

-ionske

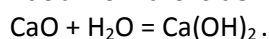
- kovalentne

Ionski oksidi v vodi disociirajo, oksidni ion protolitsko reagira z vodo:



Raztapljanjem ionskih oksidov v vodi :

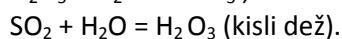
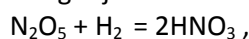
- dobimo hidrokside: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$



- Netopni oksidi (Al_2O_3 , Fe_2O_3) nimajo bazičnih lastnosti.

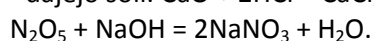
Molekulski (kovalentni) oksidi :

-reagirajo z vodo na drugačen način (nastanejo kisline):



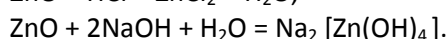
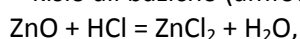
Reakcije oksidov s kislinami in bazami :

- dajejo soli: $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,



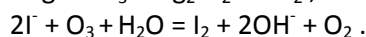
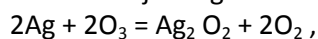
Nekateri oksidi reagirajo :

- kislo ali bazično (amfoterni oksidi - primer je ZnO):



Ozon

- Nastane pri reakciji med molekularnim in atomarnim kisikom.
 - pridobivamo ga v električnem polju (ozonizator) - izkoristek je do 15 %.
 - Nastane tudi pri reakcijah, kjer se sprošča atomarni kisik (razpad KMnO_2 na MnO_2 in kisik, elektroliza raztopine H_2SO_4).
 - V visokih plasteh atmosfere kozmični žarki razbijajo molekule kisika, iz atomov in celih molekul nastane ozon.
 - Ozon učinkoviteje prestreza kozmične žarke kot kisik.
 - Nekateri plini (iz pršilk) in reaktivna letala pospešujejo razpad ozona (ozonska luknja).
- Ozon je močnejši oksidant od kisika.
- Z ozonom je mogoče oksidirati srebro do peroksida in pridobiti jod iz jodida:



VODA

- Voda je najznačilnejša spojina na Zemlji.
- Največ je v morjih, v ledeni skorji na polih ter v rekah in jezerih.
- Tudi v ozračju je ni malo (koncentracija lahko doseže 4 molske %).
- Je tudi neobhodna sestavina živih organizmov.

Voda v naravi ni čista;

- deževnica vsebuje raztopljene pline (O_2 , N_2 , CO_2),
 - površinska voda pa razne soli - najpogosteje magnezijev in kalcijev hidrogenkarbonat ter sulfat.
- Topni hidrogenkarbonati nastanejo iz slabo topnih karbonatov v prisotnosti CO_2 :
- $$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2.$$

Reakcija je ravnotežna, pri segrevanju ali kuhanju zmanjšamo koncentracijo CO_2 (topnost plinov se pri segrevanju zmanjšuje!), zato se iz vode izloči CaCO_3 (kotlovec).

Trdoto, ki jo povzročajo hidrogenkarbonati imenujemo:

- prehodna trdota ali karbonatna trdota.

Trdoto zaradi drugih soli pa stalna ali nekarbonatna trdota.

Kjer je trda voda neprimerna za uporabo:

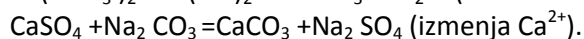
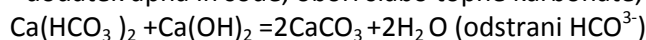
- zaradi izločanja CaCO_3 ali zahtevana kemijske čistosti vode), jo mehčamo.

Naredimo to na več načinov:

- kemijsko, z ionskimi izmenjevalci
- z destilacijo.

Kemijsko mehčanje :

- dodatek apna in sode, obori slabo topne karbonate, ki jih odfiltriramo ali usedamo:



Ionski izmenjevalci:

- so anorganske ali organske snovi, ki imajo šibko vezane vodikove ali natrijeve ione (kationski izmenjevalci) oziroma hidroksilni ioni (anionski izmenjevalci).

Na ionski izmenjevalec se vežejo :

- ioni raztopljenih soli kjer zamenjajo H^+ in OH^- . Izmenjevalec se po določenem času nasiti.

Regeneriranje izmenjevalca:

- namočimo ga v zelo koncentrirano raztopino HCl ali NaCl (kationski) ali NaOH (anionski).

Najučinkovitejši način čiščenja vode :

Destilacija je (tudi najdražji), ki odpravi trdne primesi iz vode, pline pa lahko odpravimo šele z večkratno zaporedno destilacijo v odsotnosti nezaželenih plinov.

Merilo za čistost vode :

- je njena prevodnost, ki je pri popolnoma čisti vodi $4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, pri običajni destilirani vodi pa 1000 krat več.

Fizikalne lastnosti vode:

- so anomalne zaradi vodikove vezi (glej poglavje o vodikovi vezi!).

Termično zelo stabilna: pri 1000°C razpade le 0.0001% molekul, pri 2000°C 1.9% in pri 3000 22%

Dobro topilo za ionske in polarne molekularne topljence.

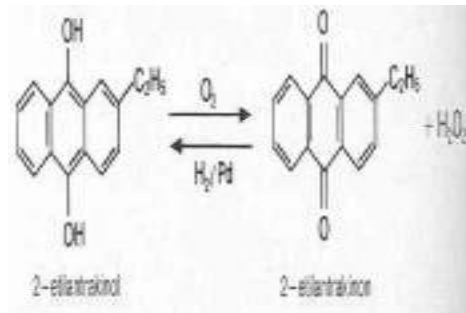
Pri raztapljanju: pride do protolitskih reakcij.

Vodikov peroksid (H₂O₂)

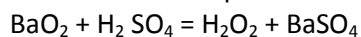
- ni mogoče sintetizirati direktno iz elementov H₂ in O₂ (nastane voda) - pridobivamo ga iz spojin.

Industrijsko pridobivanje :

- poteka le še po antrakinsonskem postopku, kjer se porabljata le H₂ in O₂, antrakinson pa se reciklira

**V laboratoriju:**

- dobimo vodikov peroksid z reakcijo med barijevim peroksidom in žveplovo VI kislino:

**Fizikalne lastnosti H₂O₂ :**

- vrelišče 152.1°C,

- tališče -0.89°C,

- gostota 1.45g/cm³, čist je modrikaste barve.

Kemijske lastnosti H₂O₂:

- je neobstojen.

- razpada na vodo in kisik.

- čist lahko razpade eksplozivno.

- razpadajo tudi vodne raztopine.

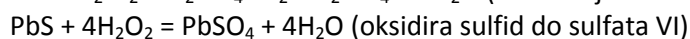
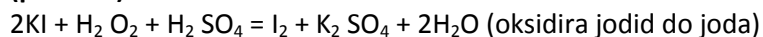
Nekatere snovi razpad močno pospešijo (katalizirajo) - MnO₂,

- druge zavirajo (inhibirajo) - H₃PO₄.

Močan oksidant :

- zaradi nastajanja kisika ob razpadu

- tako v kislih kot bazičnih raztopinah

(primera):**Zaradi oksidativnih lastnosti :**

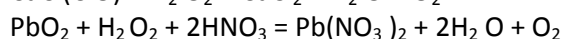
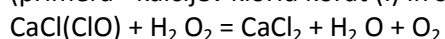
- je H₂O₂ belilo, čistilo, razkužilo...

Pri preveliki koncentraciji lahko poškoduje sluznice in kožo!

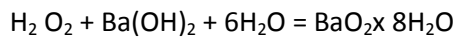
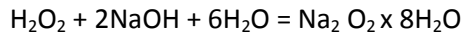
Z močnejšimi oksidanti reagira:

- kot reducent, pri čemer se sprošča kisik

(primera - kalcijev klorid korat (I) in svinčev dioksid sta zelo močna oksidanta):



Vodikov peroksid je šibka kislina ($pK_a = 12$), ki daje z močnimi bazami slabo topne perokside:



(VII) skupina periodnega sistema (F, Cl, Br, I, At)

- halogeni ("tvorci soli")

Halogeni so močno elektronegativni elementi in močni oksidanti.

Fluor je najbolj elektronegativen element sploh

- Je tudi najmočnejši oksidant.

- zelo **reaktiven, kar je posledica šibke vezi F-F, ki jo slabi odboj neveznih elektronov**

- F ima samo oksidacijski števili -1 in 0, drugi halogeni pa -1, 0, 1, 3, 5, 7, klor v ClO_2 tudi 4.

Viri halogenov:

V dostopnem delu Zemlje je

0.066 masnih % F,

0.19 % Cl,

8 10⁻⁴ % Br in

6 10⁻⁵ % I.

Glavni vir Cl, Br in I :

- je morska voda (razmerje $Cl^- : Br^- : I^- = 10^6 : 6 \cdot 10^3 : 1$), pomembni pa so tudi minerali v soliščih

(izsušena morja):

kamena sol ali halit ($NaCl$),

silvin (KCl),

karnalit ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$),

lutarit ($Ca(IO_3)_2$)...

Fluor je spet izjema - glavni viri so minerali:

apatit ($Ca_5(PO_4)_3X$, kjer je $X F^-, OH^-$ ali Cl^- (fluoroapatit tvori zobno sklenino),

fluorit (CaF_2) in

kriolit (Na_3AlF_6).

Pridobivanje halogenov:

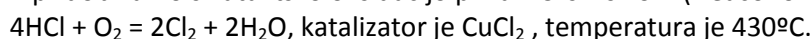
Fluora ni mogoče pridobiti s kemijsko reakcijo (ker je v naravi prisoten le v obliki fluoridov in ne obstaja oksidant, ki bi lahko pretvoril fluorid v fluor – fluor je najmočnejši oksidant).

Pridobivanje v industriji: z elektrolizo suhega in čistega HF (problem je reaktivnost F_2 - korozija elektrod in posode, eksplozivne reakcije z nečistočami in vodikom).

V laboratoriju: ga vzamemo iz jeklenk (pridobivanje z elektrolizo bi bilo prenevarno).

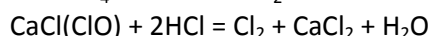
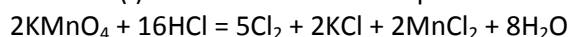
Klor v industriji:

- pridobivamo s katalitsko oksidacijo plina HCl s kisikom (Deaconov postopek):



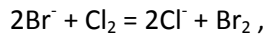
V laboratoriju Cl_2 :

- manjše količine klora lahko dobimo z oksidacijo HCl s kalijevim manganatom(VII) ali kalcijevim kloratom(I) kloridom - "klorovim apnom":



Brom v industriji :

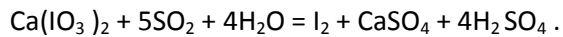
- pridobivamo s kloriranjem preostalih lužin pri pridobivanju soli iz morske vode:

**V laboratoriju:**

- dobimo podobno kot klor z oksidacijo bromidov s KMnO_4 .

Jod v industriji:

- pridobivamo s kloriranjem pepela morskih alg (reakcija je podobna kot pri bromu) ali pa z redukcijo lautarita z SO_2

Primer:**V laboratoriju :**

- jod dobimo podobno kot brom.

Fizikalne lastnosti halogenov:

- F je pri sobnih pogojih rumen plin,
- Cl rumenozelen plin,
- Br rdečerjava tekočina (edini element poleg Hg, ki je tekoč pri sobnih pogojih)
- I pa črnovijolična trdna snov (pri segrevanju sublimira, pare so vijolične)

Topnosti na liter vode pri 25°C:

(F eksplozivno reagira z vodo – ni raztopine),

Cl ... 6.5 g,

Br.... 33.6 g,

I ... 0.33 g.

Kemijske lastnosti halogenov

- Fluor je najreaktivnejši element.

•Tvorijo spojine z vsemi elementi razen He, Ne, Ar.

•Z večino reagira neposredno.

•Nastanejo praviloma spojine z najvišjimi oksidacijskimi števili (PF_5 , SF_6 , IF_7).

•Reakcije s fluorom:

- močno eksotermne

Zakaj:

Zaradi velika mrežna energija, močne kovalentne vezi, velika solvatacijska entalpije produktov

•S spojinami, ki vsebujejo vodik (H_2O , H_2S , NH_3) intenzivno reagira

-z vodo eksplozivno: $2\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 = \text{O}_2 + 4\text{HF}$.

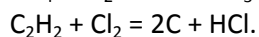
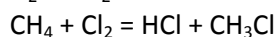
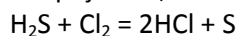
Klor :

-manj reaktiven od fluora, pa še vedno precej (zlasti burne so reakcije z alkalijskimi kovinami).

•Z vodikom reagira klor pri višji temperaturi ali na UV svetlobi (veržna reakcija - poteče eksplozivno)

•Značilne reakcije klora :

- s spojinami, ki vsebujejo vodik;



Brom in jod reagirata podobno kot klor vendar počasneje in pri višjih temperaturah (reakcijo z vodikom je na primer treba katalizirati).

Zaradi svoje reaktivnosti in oksidativnosti so halogeni strupeni!

•Fluor in klor povzročata poškodbe sluznic (dihala) .

Klor je bil prvi bojni strup, ki so ga uporabili v vojni.

•Brom povzroča nevarne razjede (opekline) na koži.

•Jod je manj strupen (10% raztopino joda v etanolu so uporabljali celo za razkužilo).

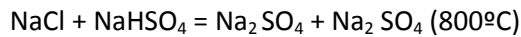
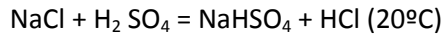
Spojine halogenov z vodikom (vodikovi halogenidi)

Pridobivanje:

- možno z direktno sintezo, ki je v primeru klora tudi glavni način industrijskega pridobivanja HCl plina.
- HCl raztopijo v vodi pod tlakom (nastane 36 % klorovodikova kislina, ki je ena osnovnih tehnoloških kemikalij).

Možno je tudi pridobivanje : iz NaCl s H₂ O₄

Primer:



Prva stopnja je primerna tudi za laboratorij.

Vodikovega bromida in jodida :

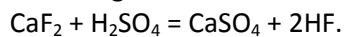
- sta neobstojna

V laboratoriju :

- pridobimo z direktno sintezo.

Vodikovega fluorida ne pridobivamo iz F₂, ker je pot ravno obratna (F₂ pridobivamo iz HF).

Dobimo ga iz fluoridov z močnimi kisljinami:



Fizikalne lastnosti vodikovih halogenidov:

- HF ima anomalno visoko tališče in vrelišče.
- Topnost vodikovih halogenidov v vodi je dobra (pri 0°C in 101,3 kPa 507 l HCl / l H₂O (45.4 % raztopina), HBr malo več in HI malo manj).

Kemijske lastnosti vodikovih halogenidov:

- Termična stabilnost je največja pri HF (tudi pri 1000°C) še ne razpade)
- najmanjša pri HI (že pri 300°C skoraj 20% disociiranega).
- Značilen pojav pri HCl je azeotropija, ki se pojavi pri 20% koncentraciji.
- HF reagira s steklom (SiO₂) zaradi česar pri delu z njim ne moremo uporabljati steklenih aparatov:
$$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

HALOGENIDI:

- spojine, kjer je oksidacijsko stanje halogenov -1.

Poleg vodika tvori s halogeni take spojine še cela vrsta elementov.

Halogenide delimo na:

- ionske in molekulske.

Ionski halogenidi:

- formalno soli halogenovodikovih kisljin.

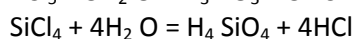
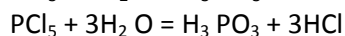
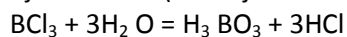
- predvsem halogenidi alkalijskih in zemljoalkalijskih kovin, pri bolj elektronegativnih elementih pa narašča delež kovalentne vezi.

Molekulski halogenidi:

- nastanejo z elektronegativnimi elementi ali kovinami z visokimi oksidacijskimi števili.

Značilnost:

- je hidroliza (reakcija z vodo, nastanek oksokisljin in vodikovih halogenidov):

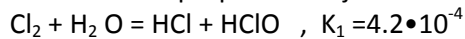


Spojine halogenov s kisikom, oksokislina, oksosoli:

Za sintezo oksospojnin :

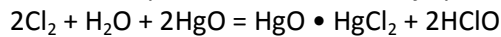
- uporabljamo reakcije disproporcionacije.

Začnemo z disproporcionacijo klora v vodni raztopini:

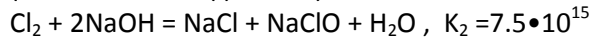


V ravnotežju:

- zelo malo produktov, zato reakcijo potisnemo v zaželeno smer z odvajanjem produktov:

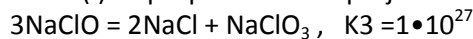


(dobimo klorovo(I) kislino) ali



(dobimo natrijev klorat(III)).

Klorat(III) disproporcionira naprej:



Ta termodinamsko ugodna reakcija teče zelo počasi,

Sobni temperaturi:

- nastane klorat(III), nad 75°C pa klorat(V).

Pomembnejše oksokislina in soli:

- HClO je najmanj obstojna klorova oksokislina in najmočnejši oksidant med njimi.

Največ se uporablja njena natrijeva sol NaClO (natrijev klorat (III))

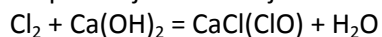
Je Oksidant :

- v kemiji in gospodinjstvu - belilo in razkužilo

Varikina je produkt uvajanja klora v raztopino NaOH:



V uporabi je tudi kalcijeva sol "klorovo apno".



HClO₃ je razmeroma močna kislina, obstojna v vodi (do 30%), je šibkejši oksidant od klorove(III) kisline.

•V uporabi so v glavnem njene soli

•S segrevanjem KClO₃ lahko pridobimo kisik,

•v zmesih z reducenti - fosfor, žveplo, organske snovi so klorati(V) eksplozivni! – pirotehnične zmesi,

•KClO₃ je tudi sestavina vžigalic...

HClO₄ je najmočnejša kislina sploh.

Razredčena je obstojna in nima oksidativnih lastnosti, koncentrirana je oksidant (šibkejši od klorove(V) kisline).

(VI) Skupina periodnega sistema (O, S, Se, Te, Po)

halkogeni (halkos = ruda)

Obravnavamo predvsem S in okvirno Se, Te.

Po je radioaktiven in ga je v naravi zelo malo.

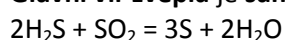
Oksidacijska števila žvepla, selena in telurja so -2, 0, +2, +3, +4, +5 in +6, pomembna pa so -2, +4 in +6 (pri žveplu so spojine z oksidacijskim številom +6 tudi najbolj obstojne).

Zaradi šibke vezi O - O je kisik tudi znatno reaktivnejši od drugih elementov VI skupine (primerjaj F pri halogenih) in ne tvori verig.

Viri in pridobivanje elementov

Žvepla je v naravi 0.035 %, selena 1.3 • 10⁻⁵ % in telurja 10⁻⁶ %.

Glavni vir žvepla je samorodno žveplo, ki je najbrž nastalo pri vulkanski dejavnosti:



Pomembni viri žvepla:

- so sulfidne rude (ZnS (sfalerit), PbS (galenit), CuFeS₂ (halkopirit), Cu₂S (halkozin), Ag₂S (argentit)), polisulfidi (FeS₂ (pirit)), sulfati (CaSO₄ · 2H₂O (sadra), CaSO₄ (anhidrit), BaSO₄ (barit), MgSO₄ · H₂O (kiserit), Na₂SO₄ · 10H₂O (Glauberjeva sol)).

Selen in telur:

- najdemo največkrat v obliki soli (selenidov in teluridov) ki so primešane sulfidom.

Pridobivanje žvepla (Fraschev postopek) :

. Samorodno žveplo se nahaja v globini nekaj 100 m pod peskom.

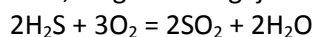
- v plast žvepla zavrtajo trojno koncentrično cev.

- po zunanji cevi vpihavajo vodno paro pri 175 °C, ki stali žveplo.

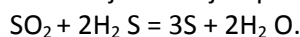
- po notranji cevi vpihavajo vroč zrak pod tlakom 4 MPa in iztisnejo tekoče žveplo po srednji cevi na površino.

(pridobivanje žvepla iz SO₂ ni ekonomično)

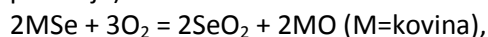
V nekaterih primerih (na primer v koksarnah) pa je odpadni produkt H₂S iz katerega naredijo žveplo tako, da ga del sežgejo:



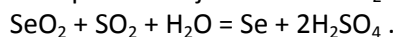
- izvedejo reakcijo s preostalim H₂S:

**Pridobivanje selena in telurja:**

- iz rud, ki so bogate s selenidi in teluridi tako, da rude segrevamo na zraku (postopek se imenuje praženje):



sledi pa redukcija oksidov z SO₂ :

**Fizikalne lastnosti elementov VI skupine:**

Vsi halkogeni razen kisika so pri sobnih pogojih trdni (tališča S ca. 120, Se 220, Te 450 °C).

Razlog: za razliko od kisika tvorijo verige in obroč.

Zato so (posebej žveplo) izrazito alotropni elementi.

Alotropija:

- je pojav, da neka snov pri istih pogojih lahko obstaja v različnih oblikah - modifikacijah.

Primer žvepla:

- pri sobnih pogojih je oblika molekul žvepla neplanaren osemčlenski obroč -S₈.

- Ti obroči se pod 95.6 °C razporedijo v ortorombsko, nad to temperaturo pa v monoklinsko kristalno strukturo.

Tik nad tališčem:

- so v malo viskozni talini prisotne molekule S₈, ki so enake kot v obeh trdnih modifikacijah.

Pri nadaljnjem segrevanju:

- se obroči cepijo, nastanejo dolge verige - do 10000 atomov (viskozna talina), ki se pri nadaljnjem segrevanju cepijo na molekule S₆, S₄ in S₂ - odvisno od temperature.

• Amorfnoplastično žveplo:

- Če žveplo, ki je v obliki dolgih verig (viskozne taline) naglo ohladimo (z vodo).

Pri selenu opazimo podobne pojave, pri telurju pa je znana le ena modifikacija.

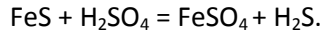
Spojine žvepla, selena in telurja z vodikom:

Pridobivanje:

- je možno z direktno sintezo, za razliko od vode pa so reakcije počasne in potekajo šele pri visokih temperaturah.

Primernejše so reakcije:

- med sulfidi in kisljinami, ki jih izvajamo tudi v laboratoriju (Kippov aparat):



Fizikalne lastnosti vodikovih halkogenidov

Vrelišča in tališča smo obravnavali pri vodikovi vezi (anomalija vode - vrelišča H_2S , H_2Se in H_2Te so približno -60 , -40 , in -2 °C).

Topnost v vodi:

- je precejšnja (pri 0°C in 101,3 kPa 4.56 pri 20°C pa 2.6 l H_2S / l vode).

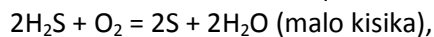
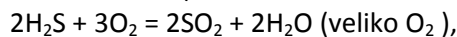
Kemijske lastnosti vodikovih halkogenidov:

Termična obstojnost :

- je manjša kot pri vodi in pada z naraščajočo molsko maso.

Te spojine :

- so reducenti (reduktivnost narašča z molsko maso).



H_2S reagira :

- z močnimi oksidanti (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, konc. H_2SO_4 , Cl_2 ... tako, da nastane žveplo).

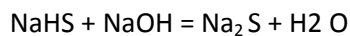
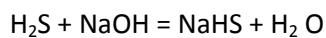
H_2S z vodo:

- protolitsko reagira (je šibka kislina) v dveh stopnjah ($K_{a1} = 1.02 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.3 \cdot 10^{-13}$

- stopnja disociacije α za H_2S v 0.1M raztopini je 0.001).

Pri reakcijah z bazami:

- dobimo soli - sulfide in hidrogensulfide:



Sulfidi :

- v glavnem slabo topni, kar uporabljamo v analizni kemiji za obarjanje kovinskih kationov s H_2S

Oksidi in oksospojine žvepla

- Pomen selenovih in telurjevih oksidov in oksospojnin je neprimerno manjši,

Obravnavamo predvsem žveplove spojin.:

- Poznamo 4 okside (SO_2 , SO_3 , S_2O , S_2O_3),

- 2 peroksida (SO_4 , S_2O_7)

- vrsto različnih kislin, njihovih soli in derivatov (npr. estri).

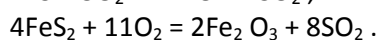
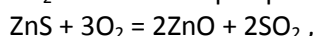
SO_2 in oksospojine s štirivalentnim žveplom

- SO_2 je glavni produkt gorenja žvepla na zraku.

- Reakcija je eksotermna in pomakne nadaljnjo oksidacijo (nastanek SO_3) v levo.

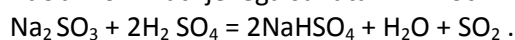
- Sežig žvepla je tehnološko pomemben.

SO_2 nastane tudi pri "praženju" sulfidnih rud in pirita:



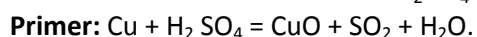
V laboratoriju:

- dobimo iz natrijevega sulfata IV z močnimi kisljinami:



SO_2 nastane pri reakciji:

- med bakrom in koncentrirano H_2SO_4



Raztopina žveplovega IV oksida v vodi ($2\text{H}^+ \text{SO}_3^{2-}$):

- je kislina (analogno kot CO_2) - sama "kislina H_2SO_3 " ni nedvoumno potrjena.
- obstajajo pa derivati s sulfatnim IV in hidrosulfatnim IV ionom.

Primer:

- uvajanje SO_2 v raztopino NaOH da NaHSO_3 , z dodatnim NaOH nevtraliziramo do Na_2SO_3 .

Kislilni dež :

- nastane tudi zaradi raztapljanja SO_2 v dežnih kapljah,
(SO_2 je produkt gorenja žveplovih spojin na zraku - primesi nafte, premoga...)

Žveplov dioksid (SO_2):

- je redukcijsko belilo (razbarva organska barvila, na primer vijolice pobeli, vonja pa ne uniči).

Z oksidacijo:

- pretvorimo SO_2 v SO_3

SO_3 in oksospojine s šestvalentnim žveplom:

- SO_3 nastane iz SO_2 in kisika pri temperaturah med 400 in 600 °C na katalizatorju (V_2O_5) - kontaktni postopek.

Pri sobnih pogojih :

- je trden, sam pa nima posebne uporabnosti
- praktično vsega uporabijo za pridobivanje žveplove (VI) kisline.

Žveplova (VI) kislina

H_2SO_4 je najpomembnejša spojina žvepla.

V industriji :

- pridobivamo na dva načina:

1. način - Iz SO_2 preko SO_3 (najprej naredimo SO_3 po kontaktnem postopku (katalizator - V_2O_5),

- SO_3 potem uvajamo v H_2SO_4 in dobimo $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - oleum

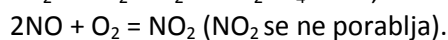
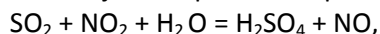
- z razredčevanjem oleuma pa žveplovo VI kislino,

- postopek je primeren za 96 % H_2SO_4 .

2. Način:

- iz SO_2 po oksidaciji z zrakom v prisotnosti NO_2 ta služi kot katalizator (homogena kataliza) in vodne pare (postopek v svinčenih stolpih).

- Reakcije v stolpih so kompleksne, sumarno jih lahko zapišemo:



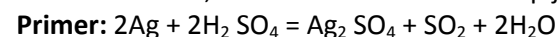
H_2SO_4 :

- močna dvobazna kislina ($K_{a1} = 10^3$, $K_{a2} = 1.3 \cdot 10^{-2}$)

- razredčena ni oksidant.

- koncentrirana pa močan (vroča še močnejši).

- oksidira kovine, ki se sicer v kislini ne raztapljajo (Cu, Ag, Hg ...):



- je izredno higroskopska (uporablja se za sušenje plinov), lahko celo "iztrga" kovalentno vezano "vodo" iz ogljikovih hidratov:

(Poskus: H_2SO_4 + sladkor - preostane oglje).

Koncentrirana žveplova (VI) kislina :

- nevarna ob dotiku s kožo, organskimi snovmi,

- kovinami (s kovinami se lahko ob reakciji razvije strupen plin SO_2).

Oksidi in oksospojine selena in telurja

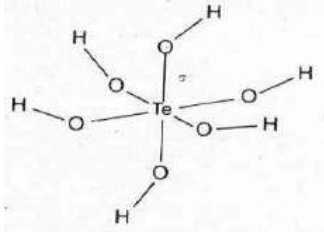
Pri gorenju elementov na zraku :

- nastaneta trdna dioksida, ki v vodi delujeta kislino in sta šibkejša reducenta kot SO_2 (isto velja za ustrezni kislini in za selenate in telurate IV).

Z močnimi oksidanti

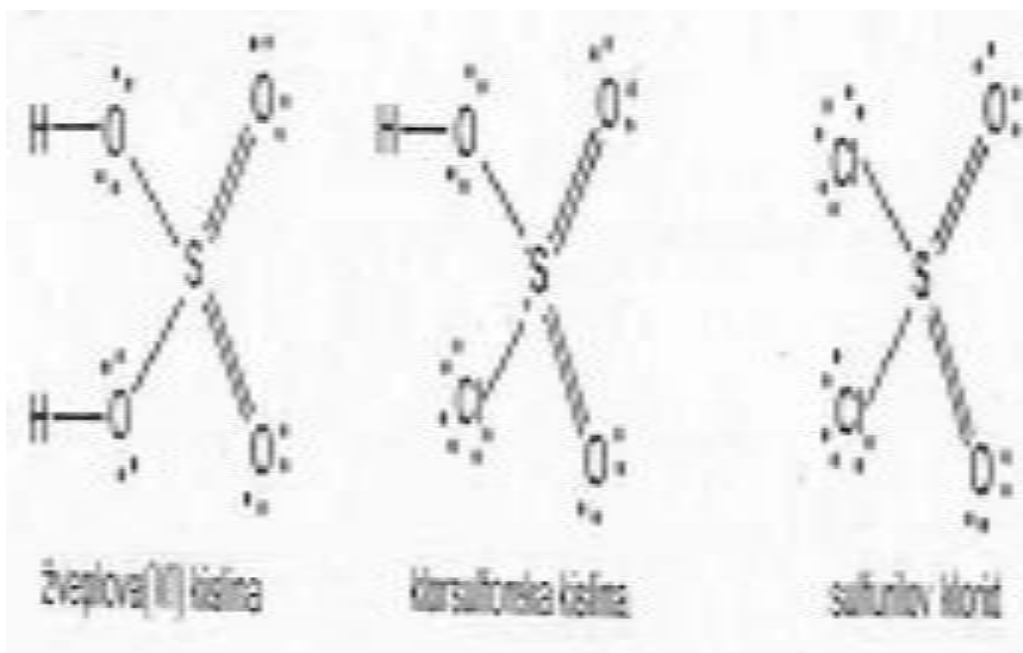
-je iz H_2SeO_3 in H_2TeO_3 mogoče pripraviti selenovo (s klorom) in telurjevo (s kloratom V in natrijevim peroksidom) VI kislino (H_2SeO_4 , H_6TeO_6).

Telurjeva VI kislina ima drugačno strukturo in formulo zaradi večjega radija telurja:

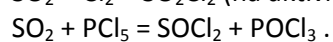
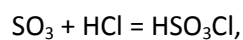


Halogenski derivati oksokislin žvepla

- Gre za zamenjavo OH skupine s halogenidom:



Zamenjave ni mogoče izvesti z direktno reakcijo med H_2SO_4 in HCl - ponavadi so izhodne snovi oksidi in razna klorirna sredstva:



Nastali SOCl_2 - tionilov klorid - je formalno derivat H_2SO_3 .

(V) SKUPINA PERIODNEGA SISTEMA (N, P, As, Sb, Bi)

Viri in pridobivanje:

V dostopnem delu Zemlje je 0.33% N, $7 \cdot 10^{-2}$ % P, $3 \cdot 10^{-4}$ % As, $3 \cdot 10^{-5}$ % Sb in $1 \cdot 10^{-6}$ % Bi.

Glavni vir dušika

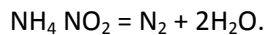
- je zrak, pomembna so tudi nahajališča nitratov (NaNO_3 in KNO_3 - čilski in norveški soliter).

Industrijsko pridobivanje:

- iz tekočega zraka,

v laboratoriju :

- s segrevanjem $\text{NH}_4 \text{NO}_2$:



Fosfor:

- se največ nahaja v apatitih ($\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 \text{X}$ (X=OH, F, ali Cl) in fosfatih,

- pridobivamo ga pri visoki temperaturi (1400°C) s SiO_2 in koksom:

Primer:



- Večino fosforja predelajo v fosforjevo V kislino in tehnološko pomembne fosfate.

Arzen :

- pridobivamo iz različnih mineralov:

- arzenopirit (FeAsS),

- realgar ($\text{As}_4 \text{S}_4$)

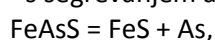
- auripigment ($\text{As}_2 \text{S}_3$)

- arzenolit ($\text{As}_2 \text{O}_3$)

- kovinskih (Fe, Co, Ni) arzenidov.

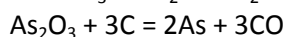
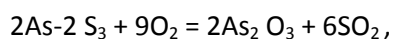
Pridobivamo

- s segrevanjem arzenopirita:



- s praženjem sulfidnih rud in redukcijo oksidov z ogljikom

Primer:



Antimon :

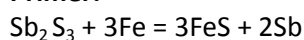
se nahaja v obliki oksidnih (npr. antimonov cvet - $\text{Sb}_2 \text{O}_3$) in sulfidnih (npr. antimonit ali stibnit - $\text{Sb}_2 \text{S}_3$)

Pridobimo:

- s praženjem sulfidnih rud in redukcijo oksidov,

ali pa direktno z redukcijo sulfidov z železom.

Primer:



Bizmut :

- se nahaja v obliki oksidnih in sulfidnih rud, pridobivamo ga podobno kot antimon.

Fizikalne in kemijske lastnosti elementov V skupine:

Pri sobnih pogojih je dušik edini plin (N_2), v vodi je manj topen od kisika (0.023 l N_2 na $1 \text{ l H}_2\text{O}$ pri 0°C in $101,3 \text{ kPa}$)

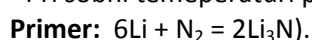
Drugi elementi:

- so trdni, P in As imata več alotropskih modifikacij, Sb in Bi sta že podobna kovinam.

Molekularni dušik:

- je zaradi močne trojne vezi med najbolj inertnimi snovmi.

- Pri sobni temperaturi poteka le malo reakcij



Reakcija z vodikom:

-šele nad 200°C .

-izkoristek pa je znaten šele pri tlakih nad $2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ (glej pridobivanje amoniaka!)

S kisikom reagira dušik :

- šele nad 2000 °C (električni oblok, udarec strele - nastane NO, reakcija je endotermna).

Atomarni dušik, ki ga **dobimo v električnem polju** pri nizkem tlaku pa je **zelo reaktiven**

Najpogostejši alotropski modifikaciji fosforja :

- beli in rdeči fosfor (obstajata še vijolični in črni).

Beli fosfor :**Zakaj je zelo reaktiven?**

- zelo reaktiven, ker je sestavljen iz tetraedričnih molekul P₄
- kot med vezmi 60 °
- vezni elektronski pari so preblizu skupaj.
- Se vžge na zraku pri 50 °C
- Fino zmlat pa že pri sobni temperaturi.

Rdeči fosfor :

- je amorfen, nastane iz belega fosforja pri segrevanju na 200 °C brez prisotnosti kisika. S

Sestavljen je :

- različnih molekul in je bistveno manj reaktiven kot beli fosfor.

Pri arzeniu in antimonu :

- poznamo več alotropskih modifikacij, bizmut pa obstaja le v eni obliki.

Z elektropozitivnimi elementi nastanejo:

- nitridi in fosfidi v katerih sta dušik in fosfor negativna dela molekule.

Spojine elementov V skupine z vodikom:

Daleč najpomembnejši med njimi je amoniak.

Industrijsko pridobivanje:

- po Haber-Boschevem postopku z direktno sintezo

Primer: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, $K = 10^3$.

Reakcija je ravnotežna in eksotermna (standardna tvorben entalpija je -46 kJ/mol) ter zelo počasna.

Za povečanje hitrosti je potrebna:

- kataliza z alfa-železom pri 500 °C.

↑T :

-pomakne ravnotežje v levo, zato uporabimo visok tlak ($2 \cdot 10^7$ Pa - 200 atm), da ravnotežje pomaknemo nazaj v desno.

Osnovni surovini za pridobivanje NH₃:

- sta zrak in voda.

Zrak vodimo preko razžarjenega koksa, reagira le kisik:

Primer: $4\text{N}_2 + \text{O}_2 + 2\text{C} = 4\text{N}_2 + 2\text{CO}$.

Prav tako vodimo prek razžarjenega koksa vodno paro:

Primer: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$.

V obeh primerih pretvorimo CO v CO₂ z dodatno vodno paro na katalizatorju:

Primer:

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Iz zmesi N₂, H₂ in CO₂ odstranimo CO₂ tako, da zmes pod tlakom raztapljamo v vodi - raztopi se le CO₂.

Laboratorijsko pridobivanje NH₃ plina:

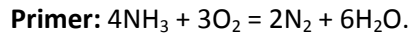
- s segrevanjem raztopine NH₃.

Lastnosti amoniaka:

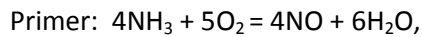
- Topnost v vodi (pri 20 °C 700 l NH₃ / l H₂O).
- Vodna raztopina je bazična (K_b = 1.8•10⁻⁵), stopnja protolize v 0.1M raztopini je približno 0.01.
- Na zraku se ob plamenu vžge, vendar ne gori (prenizka temperatura plamena).

V kisiku gori :

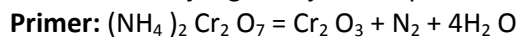
- z rumenim plamenom:



Če gorenje kataliziramo (platina) nastane NO:



- z nadaljnjo oksidacijo NO pa pridobivajo HNO₃ (glej nadaljevanje).
- Amoniak je reducent - običajno se oksidira do N₂.
- Ker je baza, tvori veliko amonijevih soli, ki so podobne solem alkalijskih kovin razen če je anion oksidant - tedaj segrevanje lahko povzroči oksidacijo kationa z anionom:



(poskus je bil že izveden -avtoredukcija, vulkanček)

Fosfin (PH₃), difosfan (P₂H₄), arzin (AsH₃), stibin (SbH₃) in bizmutin (BiH₃) so bistveno manj obstojni (**obstočnost pada po skupini navzdol**).

Oksidi in oksospojine dušika

Znani so oksidi N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₄ in N₂O₅.

Od oksospojnin sta pomembni HNO₃ in HNO₂ ter njune soli.

Dušikova(V) kislina

-je najpomembnejša spojina v tej skupini.

-Vse ostale omenjene spojine je mogoče dobiti iz nje.

Pridobivanje HNO₃ po Ostwaldovem postopku:

Surovina je amoniak.

- prva stopnja je sežig NH₃ s kisikom do NO.

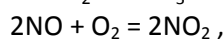
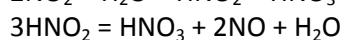
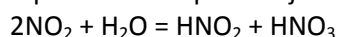
- reakcija teče na Pt katalizatorju pri 700°C.

Da pri tem NO ne bi razpadel je tok plinov v stiku z mrežastim katalizatorjem le 1/1000 sekunde.

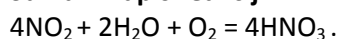


- sledi reakcija v hladnem: $\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$;

V posebnih stolpih tečejo nadaljnje reakcije:



Sumarn zapis reakcij:



Dobljeno 50% kislino lahko:

- uporabijo neposredno za določene namene (umetna gnojila)

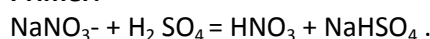
- do 69% se jo da koncentrirati z destilacijo (azeotropna zmes)

- koncentracije nad 69% dobimo ob destilaciji pod znižanim tlakom v prisotnosti H₂SO₄.

Starejši postopek pridobivanja:

-pretvorba čilskega solitra v kislino s pomočjo H₂SO₄.

Primer:



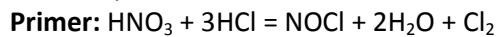
Razredčena HNO₃ ni oksidant.

- v vodni raztopini je močna kislina (K_a = 20)

- soli (nitrat(V)) so dobro topne.

Koncentrirana dušikova(V) kislina :

- je zelo močan oksidant.
- S kloridi reagira do nascentnega klora, v zmesi enega mola HNO_3 s tremi mola HCl zato raztaplja zlato ("zlatotopka")



Dušikovi oksidi :

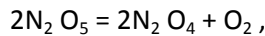
Značilnost:

- da so posamezni oksidi obstojni le v določenih temperaturnih intervalih,
- razpadi pa so ponavadi ravnotežni.

N_2O_5 dobimo:

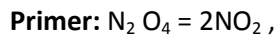
- z odvzemom vode HNO_3 (P_4O_{10}) obstojen le v mrzlem - razpade enosmerno

Primer:



N_2O_4 med 20 in 135 °C:

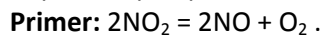
- ravnotežno razpada naprej (pri 135 °C je razpad popoln)



Čisti NO_2 :

- obstojen le v ozkem temperaturnem intervalu
- pri 145 °C že ravnotežno razpada.

Popoln razpad pri 650 °C



N_2O :

- ne vstopa v ravnotežja z drugimi dušikovimi oksidi
- dobimo ga iz NH_4NO_3 (glej zgoraj)
- nad 800 °C razpada na elementa (N_2 in O_2).

Fosforjeva oksida

P_4O_6 :

- nastane pri gorenju fosforja z malo zraka,

P_4O_{10} :

- če je zraka veliko (lahko ga dobimo tudi iz P_4O_6).

Pri reakciji fosforjevega(V) oksida z vodo:

- najprej nastane politrioksofosforjeva kislina $(\text{HPO}_3)_x$, ki jo s segrevanjem pretvorimo v tetraoksokislino (H_3PO_4).

H_3PO_4 :

- je triprotonska kislina in lahko tvori vrsto različnih soli (glej nazaj - puferske raztopine).

Značilnost fosforjeve(V) kisline, hidrogenfosfatov in dihidrogenfosfatov:

- pri segrevanju odcepljajo vodo – kondenzacija
 - nastajajo polifosforjeve kisline ali polifosfati.
- Dolžine verig v teh spojinah so lahko od 2 do okoli 90 enot, krajše molekule se lahko sklenejo v obroč.

Pri gorenju As, Sb in Bi na zraku :

- nastanejo (III) oksidi.
- Višja oksidacijska stanja lahko dosežemo le z močnimi oksidanti

(IV) SKUPINA PERIODNEGA SISTEMA (C, Si, Ge, Sn, Pb)

Značilnosti IV skupine elementov:

- po skupini navzdol narašča kovinski značaj (C nekovina, Si in Ge polprevodnika, kemizem je nekovinski, Sn in Pb sta izraziti kovini),
- za skupino je značilna velika kemijska raznolikost - hidridi ogljika in oksidi silicija nimajo sorodnega primera ne v tej ne v drugih skupinah,
- v skupini obstajata dve izjemno veliki in pomembni skupini spojin – organske spojine (spojine ogljika in vodika s še nekaterimi elementi) in silikati (spojine silicija in kisika s še nekaterimi elementi),

Razlog za obstoj raznolikih spojin s podobno kemijsko sestavo :

- izredno močne enojne vezi C-C in Si-O, ki omogočajo nastanek dolgih verig (ki so lahko tudi razvejane), plasti, in tridimenzionalnih mrež.

Vez C-C je za vezjo H-H najmočnejša vez med istovrstnima atomoma;

(ni odboja med neveznimi elektronskimi pari),

Tudi z drugimi elementi (H, O, halogeni...) tvori ogljik zelo močne vezi.

Viri in pridobivanje:

V dosegljivem delu Zemlje je 0.12% C, 27.5% Si, okoli tisočinko % Pb ter približno 10-4% Ge in Sn.

Viri ogljika :

- so premog, nafta, les, minerali (v glavnem karbonati - kalcit in marmor (CaCO_3), dolomit ($(\text{CaMg})\text{CO}_3$), magnezit (MgCO_3), siderit (FeCO_3) ...

Amorfni ogljik :

- dobimo s suho destilacijo lesa ali premoga (ogljje, koksa, saje).

Grafit pridobimo:

- elektropečeh preko SiC:

Primer:

$\text{Si} + \text{C}(\text{saje}) = \text{SiC}$ (pri 2000 °C)

$\text{SiC} = \text{Si} + \text{C}(\text{grafit})$ (pri 2200 °C)

Silicij:

- pridobimo iz dioksida po redukciji z ogljikom pri 2500 °C.

$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$

Pridobivanje izredno čistega polprevodniškega silicija :

- je potrebno čiščenje (Si pretvorijo v SiCl_4 , ki ga čistijo z destilacijo, potem pa v več stopnjah reducirajo nazaj do Si)

Sledi :

- še consko tajeenje ali conska rafinacija, kjer klado silicija v obročasti peči pretalijo po celi dolžini, da se nečistoče koncentrirajo v talini, dobijo pa zelo čist monokristal.

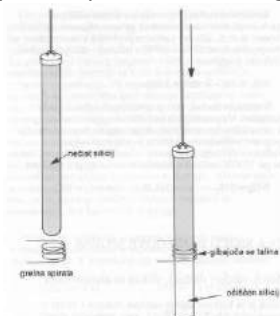
Germanij:

- je v naravi zelo razpršen, pridobivamo ga v glavnem iz germanita ($\text{Cu}_6\text{FeGe}_2\text{S}_8$).

- Iz njega v zmesi HNO_3 in H_2SO_4 nastane netopen GeO_2 , ki se pri 1000 °C reducira z vodikom do germanija.

Čiščenje:

- poteka preko GeCl_4 , tega pa je mogoče z vodo pretvoriti v GeO_2 in reducirati z vodikom.



Pridobivanje kositra iz kasiterita (SnO₂)

- z redukcijo z ogljikom.

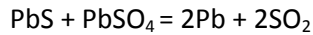
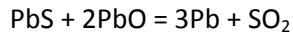
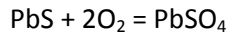
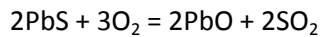
Primer: $\text{SnO}_2 + \text{C} = \text{Sn} + \text{CO}$

Svinec:

- pridobivamo iz galenita (PbS) s praženjem, rezultat pa ni oksid kot običajno.

- najprej nastaneta PbO in PbSO₄, ki delno dalje reagirata s PbS in nastajata svinec in SO₂

Primer:

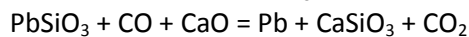
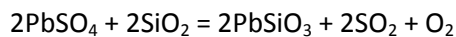
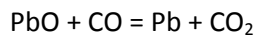
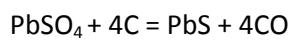


Izkoristek praženja:

- je majhen,

- povečamo ga z dodatno redukcijo z ogljikom in dodatkom kremenca in apna

Primer:



Pri ogljiku :

- je znana alotropija (element obstaja v različnih oblikah z različnimi fizikalnimi lastnostmi - saje, grafit, diamant, fulereni)

Pri Sn :

- so pri sobnih pogojih znane tri modifikacije, pri ostalih elementih pa le po ena.

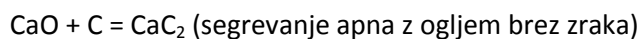
Spojine elementov IV skupine z vodikom:

Ogljikovodikov je ogromno; predstavljajo veliko samostojno področje kemije - organska kemija.

Ime je zgodovinskega značaja:

- nekatere tipične "organske" spojine pripravimo iz anorganskih na dokaj preprost način

Primer:



Silani (Si_n H_{2n+2}):

- nastanejo pri hidriranju klorida ali pri reakciji Mg₂Si s kislino.

- v primerjavi z ogljikovidiki so zelo nestabilni.

Primer: $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$ (na zraku se spontano vžgejo)

Na podoben način nastanejo germani in stanani, ki imajo tudi podobne lastnosti.

Plumbani:

- nastanejo le v sledovih na Pb elektrodi kjer se razvija vodik (nascentni H).

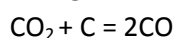
Oksidi in oksospojine ogljika

Pri gorenju na zraku :

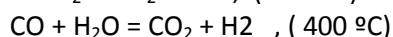
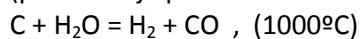
- nastaneta CO₂ in CO.

- obstajata dve tehnološko pomembni ravnotežji

Primer:



(pri 400°C je prisoten samo CO₂, pri 1000°C pa CO)



(pri nižji T prevladuje dioksid, pri višji pa oksid)

POSKUS:

Pridobivanje CO₂ iz karbonatov in lastnosti CO₂ :

- Karbonati so formalno soli "ogljikove kisline"
- nastanejo pri reakciji med raztopino CO₂ in bazo.

V laboratoriju:

- uporabni za pridobivanje oksidov (s segrevanjem) in raznih soli (s kislinami – CO₂ je zelo šibka kislina).

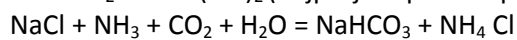
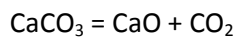
Tehnološko je pomemben natrijev karbonat (soda):

Pridobivanje:

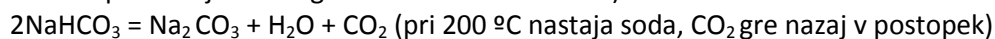
- je zgled ekonomičnega industrijskega postopka (**Solvay-ev opstopek**).

Vhodne surovine so NaCl, CaCO₃, NH₃, ki se ne porablja in H₂O, ki se formalno tudi ne porablja

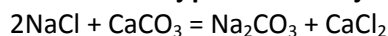
Primer:



(CO₂ uvajamo v nasičeno raztopino NaCl in amoniaka, slabo topni natrijev hidrogenkarbonat odfiltriramo)



Sumarno torej poteče reakcija:



Silicijeve kisline, silikati, oksidi:

Silicijeve kisline dobimo pri reakciji SiCl₄ z vodo ali pri reakciji topnih silikatov

(npr. Na₂SiO₃, ki ga dobimo s taljenjem sode in SiO₂) s kislino.

H₂ SiO₄:

- je neobstojna, hitro polikondenzira pri čemer nastanejo verige, obroči, plasti...

Zato so tudi derivati kislín (soli - silikati) strukturno izredno raznovrstni.

Osnovni gradnik silikatov :

- je SiO₄⁴⁻ tetraeder.

Tetraedri:

- so v strukturi lahko samostojni ali pa se povezujejo med seboj preko oglišč (kisikovi mostovi) - enega dveh, treh ali vseh štirih.

Znani tridimenzionalni alumosilikati so ZEOLITI:

- i imajo v strukturi odprtine določene velikosti in so zato uporabni kot "molekularna sita", ionski izmenjevalci, katalizatorji za reakcije molekul določenih velikosti...).

Čist SiO₂:

- ima več modifikacij: kremen, tridimit, kristobalit... (stabilnost posameznih faz je odvisna od temperature).

Amorfno kremenovo steklo :

- dobimo s hitrim hlajenjem taline (prepušča UV žarke, zdrži visoke temperature).

Silikati :

- so tehnološko zelo pomembni, saj predstavljajo osnovo materialov kot so steklo, keramika, cementi... brez katerih si življenje težko predstavljamo.

Azbest:

- je iz silikatov, ki zaradi svoje vlaknate strukture v obliki drobnih iglic zaide v pljuča in povzroča hudo obolenje.

Zdravstveno tveganje predstavlja:

- drobnozrnati kremen, ki ga je iz delovnega okolja treba v čim večji meri odstraniti.

(III) SKUPINA PERIODNEGA SISTEMA (B, Al, Ga, In, Tl)

- V tej skupini so same kovine z izrazito kationskim kemizmom (vezi tvorijo z oddajanjem treh elektronov), razen bora.

Bor:

- tvori izključno kovalentne vezi (pravilo diagonale - podobnost s silicijem).

Bor in borove spojine:

- Bora je v naravi 1,8 10⁻³%.

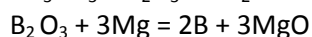
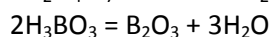
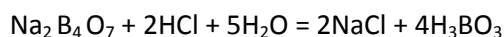
- najpomembnejša minerala sta kernit (Na₂ B₄ O₇) in boraks (Na₂ B₄ O₇ · 10H₂O).

Pridobivanje:

- Iz raztopin mineralov.

- prva stopnja je obarjanje borove kisline, sledi sušenje do borovega oksida in redukcija oksida z magnezijem (dobimo amorfen rjavi bor).

Primer:



Kristaliničen bor :

- dobimo pri redukciji BBr₃ z vodikom pri 1400 °C.

- znanih je več modifikacij - značilen gradnik je ikozaeder B₁₂.

Hidridi bora (borani)

So spojine z nenavadnimi oblikami molekul zaradi elektronske deficitarnosti - nastanejo večjedrne vezi različnih tipov (B-H-B, B-B- B in (slika str.284))

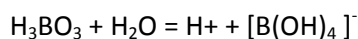
Oksospojine bora

Borova kislina :

- je trdna snov s plastovito strukturo (povezava z vodikovimi vezmi).

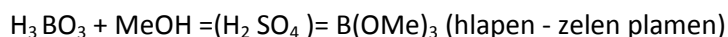
- je zelo šibka enobazna Lewisova kislina.

Primer:



Z alkoholi tvori estre:

Primer:



H₃BO₃ :

- tvori z bazami soli - borate.

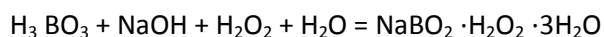
- kislina lahko polikondenzira, zato je znanih več vrst boratov.

Med njimi so znani "perborati" :

- (najpomembnejše sestavine pralnih praškov);

- solvati boratov in poleg kristalne vode vsebujejo še vodikov peroksid

Primer:



Aluminij in aluminijeve spojine

Aluminij :

- je s 7.3 % v naravi 3. najpogostejši element (za O in Si).

- najpomembnejši vir je ruda boksit (po kraju Le Baux) ;je zmes mineralov (boehmit γ-AlOOH, diaspor α-AlOOH, hidragirit Al(OH)₃ in različne železove titanove in silicijeve spojine - povprečno je v boksitu 20-25 % Fe₂O₃ in 1-5 % SiO₂).

Tehnično pomemben :

- Je kriolit (Na[AlF₆]).

Pridobivanje aluminija:

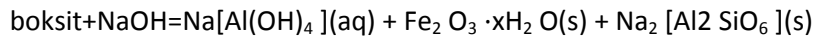
- z elektrolizo taline Al_2O_3 , ki ga je treba predhodno dobiti iz boksita.
- Al_2O_3 se tali šele pri 2050 °C, zato znižajo tališče pod 1000 °C in z dodatkom kriolita (elektrolizirajo talino Al_2O_3).

Aluminij je tehnično:

- zelo uporabna kovina zaradi korozijske odpornosti, majhne gostote in dobrih mehanskih lastnosti

Za pridobivanje Al_2O_3 iz boksita :

Uporabljata se dva postopka:

Bayerjev (mokri):

Z uvajanjem CO_2 se iz filtrata (ki vsebuje $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) obori $\text{Al}(\text{OH})_3$, potem s segrevanjem na 1200 °C pretvori v Al_2O_3 .

Le Chatelier-jev (suhi):

Reagira suha zmes boksita in sode, nastaneta NaAlO_2 in NaFeO_2 , ki pri raztapljanju v vodi dasta topni $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ in netopni $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Nadaljnji postopek je enak kot pri Bayerju.

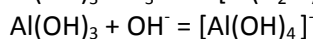
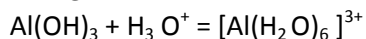
Hidridi aluminija nastanejo na podoben način kot borani (iz AlCl_3 in $\text{Li}[\text{AlH}_4]$) in so tudi elektronsko deficitarni (večjedrne vezi).

Od oksidov in hidroksidov:

- so pomembne tri spojine: $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH in Al_2O_3 .
- pri vseh treh je znanih več polimorfnih modifikacij.

Aluminijev hidroksid :

- je amfoteran - reagira s kisljinami kot baza in z bazami kot kislina

Primer:**(II) SKUPINA PERIODNEGA SISTEMA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)****Vsi elementi te skupine :**

- so kovine,
- v naravi jih je precej (razen Be, ki ga je 1.9-4%, nahaja pa se predvsem v alumosilikatih, npr. beril / $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ /; obarvani modifikaciji tega minerala sta smaragd - zelen in akvamarin - moder).

Mg je v naravi :

- 1.3%, Ca 2.8 %, Sr in Ba približno stokrat manj.
- največkrat se nahajajo v karbonatnih mineralih (dolomit / CaMg /, magnezit / Mg /, kalcit / Ca /, strontianit / Sr /, witherit / Ba /) in tudi sulfatnih (sadra / Ca / anhidrit / Ca /, barit / Ba /),

Ca :

- je pomemben še v apatitu ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$).

Kemizem berilija :

- je drugačen kot kemizem ostalih elementov.

Pridobivanje:

- z elektrolizo taline $2\text{BeO} + 5\text{BeF}_2$ ali z redukcijo BeF_2 z Mg.

Mg, Ca, Sr, Ba:

- dobimo z elektrolizo talin kloridov (Mg tudi z redukcijo MgO s C).

Hidride elementov II. skupine :

- dobimo lahko s sintezo iz elementov (najteže Mg - pri visokih tlakih in temperaturah).

V teh spojinah je vodik negativni ion.

Okside dobimo :

- s termičnim razkrojem karbonatov.

Oksidi :

- so "bazični" - z vodo dajo hidrokside.

Topnost :

- narašča po skupini navzdol ($Mg(OH)_2$ je slabo topen, drugi bolje).

Soli zemljoalkalijskih elementov :

- je ogromno, tehnološko so največ v uporabi kalcijeve.

Primeri:

-karbonat (zidava),

-sulfat dihidrat (sadra - zidava, medicina),

- karbid (proizvodnja acetilena)

(I) SKUPINA PERIODNEGA SISTEMA (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr – alkalijske kovine)

Ti elementi so značilne kovine s kationskim kemizmom.

V naravi je Na in K nad 2%, drugih več kot stokrat manj.

Glavni vir Na :

- je morska voda, K dobimo v halogenidih (silvin - KCl) v raznih soliščih (izsušenih morjih), drugi elementi iz te skupine se nahajajo predvsem v silikatih.

Pridobivanje:

- jih z elektrolizo talin kloridov.

- kovine reagirajo z vodo do hidroksidov (sproščanje vodika).

Hidridi :

- nastanejo z direktno sintezo.

- z vodo reagirajo do hidroksidov in vodika.

Pri gorenju s kisikom :

- nastanejo Li_2O , Na_2O_2 (peroksid) in hiperoksidi K, Rb in Cs (KO_2).

Alkalijski hidroksidi :

- so močne baze, njihove soli so povečini dobro topne in velikega pomena v industriji in laboratoriju (na primer NaCl).

(0) skupina periodnega sistema - Žlahtni plini (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

V plinastem stanju so to enoatomni plini,

Razlike v lastnostih :

- pripišemo različnim molskim masam.

He pridobivamo:

- iz zemeljskih plinov z zamrznitvijo drugih komponent, ostale pa z destilacijo utekočinjenega zraka.

Uporabe žlahtnih plinov so raznovrstne:

He je pomemben v tehnologiji nizkih temperatur (ena od dveh tekočih faz je superfluidna)

Uporablja :

- za polnjenje balonov in za dihalne zmesi za potapljače in vesoljce (haha ☺)

Ne:

- je znan po rdečih fluorescentnih žarnicah,

Ar :

- se pogosto uporablja za zaščitno atmosfero

Kr in Xe:

- polnijo v žarnice z žarilno nitko zaradi majhne toplotne prevodnosti...

Kljub znani nereaktivnosti :

- je mogoče pripraviti razmeroma obstojne spojine - predvsem različne ksenonove fluoride in okside,

Xe :

- pa lahko tvori vezi tudi s Cl, N in C.

Elementi *d*-bloka (Prehodni elementi, skupine 3 do 12)

Skupne značilnosti:

- Vsi so kovine.
- Na zadnji obli se jim polnijo *d* (in nekaterim *f*) orbitale.
- Glede na število elektronov na zadnji obli jih delimo v stranske skupine periodnega sistema, v večini primerov pa imajo več oksidacijskih števil.
- Različna oksidacijska števila imajo pogosto značilno barvo (primer vanadija – od +5 do +2: rumena, modra, zelena, vijolična)

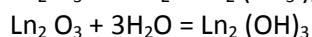
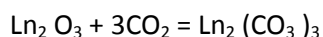
(III stranska) skupina: Sc, Y, La, Ac, lantanoidi, aktinoidi

Čeprav za te elemente še srečamo izraz "redke zemlje" lantanoidov v naravi ni malo (največ Ce 6.8 10⁻³ % - več kot Pb, najmanj Lu 2.7 10⁻⁵ % - več kot Au, Ag, Pt);

Oksidi teh elementov:

- so bazični (bazičnost pada sorazmerno z manjšanjem ionov – lantanoidna kontrakcija)
- reagirajo z vodo in CO₂

Primer:



(Ln je oznaka za lantanoide - podobno reagirajo tudi Sc, Y, La in Ac)

Predvsem Y, La in Ce:

- se veliko uporabljajo v specialnih keramikah.

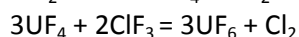
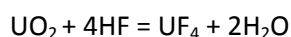
Uran :

- je pomemben v jedrski tehnologiji zato je njegov kemizem dobro raziskan.

Tehnološko pomembno:

- je pridobivanje UF₆, ki je najtežji znani plin in ga uporabljajo za ločitev uranovih izotopov z difuzijo v plinski fazi.

Primer:



(IV stranska) skupina, Ti, Zr, Hf

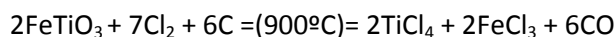
Tehnološko pomembna :

- sta predvsem Ti (ga je tudi veliko 0.43 %) in Zr (1.4 10⁻² %);

Ti pridobivamo:

- iz ilmenita (FeTiO₃)

Primer:



(titanov klorid se loči od železovega s frakcionirano destilacijo)



(redukcij z magnezijem - nastane titanov prah)

Kompakten kovinski titan:

- dobimo preko jodida (reakcija pri 300°C), ki razpada na segreti žici pri 500°C.

Kovinski titan :

- je izredno pomemben v tehnologiji (lahak, korozijsko odporen, trden, obdelovalen)

Uporabljajo:

- za specialne konstrukcije, tvori tudi pomembne zlitine.

Cirkonij:

- dobimo podobno kot Ti iz rude preko klorida z redukcijo z magnezijem.

Čist kovinski Zr: je nenadomestljiv v jedrskih reaktorjih (ne absorbira počasnih nevtronov).

Nekateri pomembni oksidi in okso-spojine

TiO₂ :

- kristalizira v treh modifikacijah - anatas rutil in brookit, rutil je beli pigment v raznih barvah.

Okside pridobivajo:

- iz ilmenita (z žveplovo kislino)

Primer:



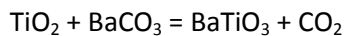
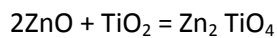
Pri odparevanju vode:

- najprej izpade $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, potem pa še $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ki ga s segrevanjem pretvorijo v anatas, (anatas pa lahko potem naprej v rutil).

TiO₂ reagira :

- s številnimi oksidi in karbonati
- nastanejo dvojni oksidi, ki jih formalno lahko imenujemo tudi titanati.

Primer:



Spojine na osnovi BaTiO₃ :

- se veliko uporabljajo v specialni keramiki (feroelektriki z veliko dielektrično konstanto).

ZrO₂ je uporaben :

- v keramiki
- ima visoko tališče
- ne reagira niti s kisljinami niti z bazami (primer zobna protetika).

(V stranska) skupina V, Nb, Ta

Ti elementi so sorazmerno redki;

Elemente pridobimo :

- z redukcijo oksidov s kalcijem (z ogljikom nastane karbid)
- pomemben je predvsem vanadij kot legirni element pri jeklih

V₂O₅ :

- je kisel
- v hidroksidih se raztopi (nastane VO^{2+} ion - vanadilov, ki se ga da reducirati do V^{2+});

(VI stranska) skupina Cr, Mo, W

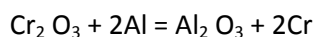
Niso preveč pogosti elementi.

- uporabljamo pri (legiranje jekel, protikorozijska zaščita, žarnice, rentgenske cevi...);

Pridobivamo jih:

- iz oksidov (ki so včasih že v rudi, sulfidne rude pa najprej pražimo) z redukcijo z aluminijem (krom):

Primer:



Mo in W :

- pridobimo iz MoO_3 in WO_3 z redukcijo z vodikom pri visokih temperaturah.

Oksidi :

- so kisli,
- pri gorenju na zraku nastanejo Cr_2O_3 , MoO_3 in WO_3
(to je odraz splošnega pravila, ki velja tudi v drugih skupina prehodnih elementov - višja valenca je stabilnejša pri težjih elementih).

(VII stranska) skupina: Mn, Tc, Re

Mangana:

- je v zemeljski skorji precej (0.063 %), tehnecija in renija pa zelo malo.

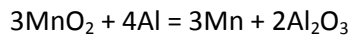
V glavnem v naravi najdemo mangan:

- v mineralu piroluzitu (idealna sestava je MnO_2)

Pridobivanje:

- z redukcijo z Al

Primer:



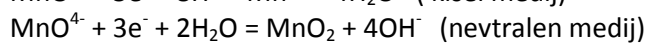
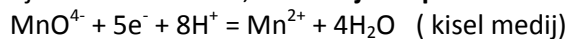
Vlaboratoriju:

- je mangan znan predvsem v obliki $KMnO_4$ (kalijev manganat(VII))

- imenujejo ga tudi permanganat ali hipermangan)

$KMnO_4$:

- je močan oksidant, **oksidacijske sposobnosti so odvisne od pH!**



Razredčen se uporablja kot razkužilo ("hipermangan").

(VIII stranska) skupina Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

Železo:

- V dosegljivem delu Zemlje ga je 3.4 % in je za Al najpogostejša kovina (za O, Si, Al pa 4. najpogostejši element);

v rudah so najpogosteje :

- hematit (Fe_2O_3)

- magnetit (Fe_3O_4),

- goethit in lepidokrokot (modifikaciji $FeO(OH)$) in siderit ($FeCO_3$)

- zanimiv in pogost je tudi pirit (FeS_2);

Pridobivanje v industriji :

- se vrši v plavžih, kjer v bistvu poteka redukcija oksidnih rud z ogljikom,.

V laboratoriju :

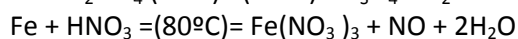
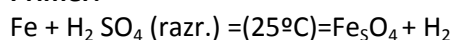
- dobimo železo iz oksidov z vodikom.

V kislinah se železo raztaplja:

- v oksidativnih pa do stanja +3:

- v neoksidativnih do oksidacijskega stanja +2,

Primer:



V koncentrirani dušikovi in žveplovi kislini :

- se železo pasivira.

Železo v prahu:

- je piroforno - s kisikom iz zraka se burno spaja

- kos železa je na suhem zraku obstojen (pasiviran s Fe_2O_3)

- v vlažnem zraku nastane trioksid-X-hidrat, ki se lušči in korozija lahko napreduje.

Poznamo tri okside:

- FeO ,

- Fe_2O_3

- Fe_3O_4

Jeklo:

- je trdna **raztopina ogljika v železu**,
- dodajajo pa mu še različne druge elemente.

Naredimo ga:

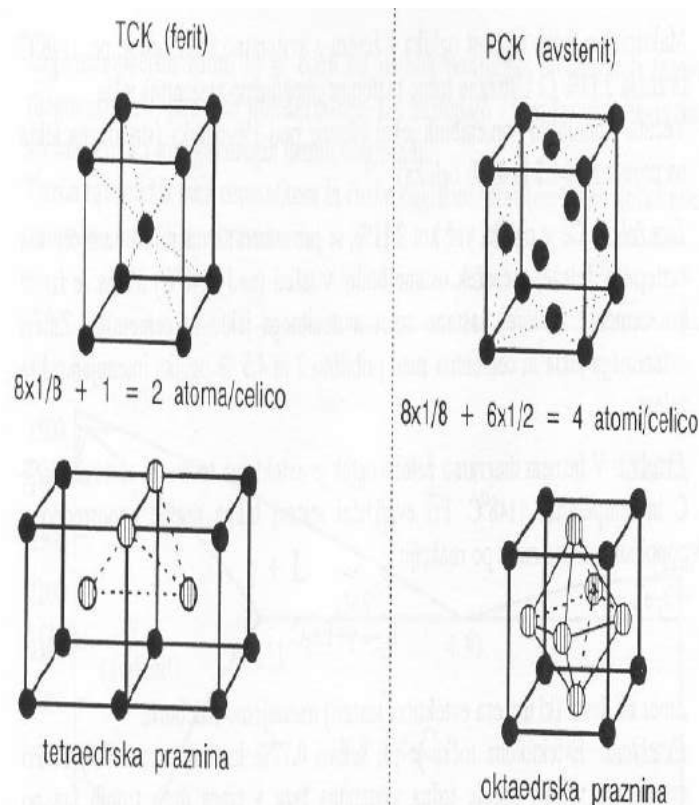
- s segrevanjem železa v prisotnosti ogljika (koksa) in ohlajanjem.

Pri visoki temperaturi :

- (nad 720oC) železo v prisotnosti ogljika preide v visokotemperaturno obliko γ -Fe (kubični najgostejši sklad), ki ima med atomi železa večje praznine, kamor se vgradijo atomi ogljika.

Pri ohlajanju železo :

- preide v α -Fe (kubični gosti sklad), ki ima manjše praznine.

**Če je ohlajanje hitro (kaljenje):**

- ogljikovi atomi ne morejo zapustiti (premajhnih) praznin
- v materialu se ustvarijo napetosti, ki dajejo jeklu značilne lastnosti (žilavost, prožnost, trdoto – čisto Fe je mehko, ni prožno ...).

Če je hlajenje počasno:

- se ogljik umakne iz strukture na meje med kristalnimi zrni – dobimo krhko litino.

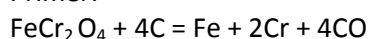
S temperaturno obdelavo :

- kontroliramo količino ogljika v strukturi in s tem določamo lastnosti jekla.

Za več prehodnih kovin:

- je značilno, da so v rudi pomešane z železom (npr. kromit FeCr_2O_4 , ilmenit FeTiO_3 , ...)
- z redukcijo take rude dobimo že kar zlitino (ferokrom, ferovanadij feromangan, feromolibden...), ki jo potem lahko uporabljamo naprej v metalurgiji-

Primer:



Kobalt:

- v naravi ga je pod 0.01%,
- pridobivamo ga z redukcijo Co_2O_3 z ogljikom ali aluminijem;
- **Uporablja:**
- se največ za korozijsko odporna jekla;

tvori tri okside :

- (kot Fe, le, da je Co_3O_4 II,IV oksid in ne II,III kot pri železu).

Nikelj:

- v naravi manj od 0.01%

Pridobivanje:

- s praženjem sulfidnih rud in redukcijo oksida z ogljikom;

Uporaba:

- se kot legirni element, pomemben je tudi kot katalizator;

V naravi je najpogosteje :

- dvovalenten, primer je NiO bunsenit.

Paladij in platina:

- Sta redka elementa, vendar dokaj pomembna;
- uporabljata se za katalizo-

Platina je nenadomestljiva:

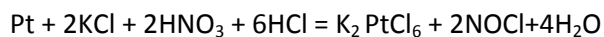
- pri izdelavi laboratorijske opreme (termoelementi, lončki, inertne elektrode, kontakti);
- velja nereaktivnost pri ↓ temperature
- pri ↑ T pa je treba biti tudi s platino previden (reagira z mnogimi materiali)

Paladij:

- (v obliki prahu) absorbira velike količine vodika (v 1ml pladija shranimo skoraj 1 l vodika);

"Žlahtne" kovine:

- se ne raztapljajo v kislinah
- praviloma pa reagirajo z "zlatotopko" (zmes HNO_3 in HCl 1 : 3)

Primer:**(I stranska) skupina Cu, Ag, Au****Vsi ti elementi:**

- so redki (3 $10^{-4}\%$, 5.7 10^{-6} , 3 10^{-7});

Uporabljamo :

- jih veliko (okrasje, posoda)

Ag je najboljši prevodnik električnega toka, za njim baker - uporaba v elektrotehniki, v fotografiji

- se topi v HNO_3 , Au v zlatotopki.
- potemni v prisotnosti H_2S (nastane Ag_2S)

Vse tri elemente lahko najdemo v samorodni obliki:

- Za Cu in Ag ni tako pogosta kot za zlato, (pri teh dveh so pogostejši sulfidi - halkopirit CuFeS_2 , argentit (Ag_2S));

Cu:

- se topi v konc. HNO_3 in H_2SO_4
- oksidira do rdečega Cu_2O , v prisotnosti CO_2 ali SO_2 nastaneta zelena bazična karbonat in sulfat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ in $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$) – bakrene strehe in žlebovi pozelenijo.

Na zraku sta Ag in Au :

- obstojna

(II stranska) skupina Zn, Cd, Hg

po lastnostih niso več prehodni elementi :

- imajo "zaprte" d orbitale, oksidacijsko število je največ +2)
- so redki elementi (Zn 6 10-3%, Cd in Hg okoli 10-5%);

Pridobivamo jih:

- iz rud (praviloma sulfidnih - sfalerit (ZnS), cinabarit (HgS)), Hg je lahko tudi samorodno.

Cink in živo srebro:

- precej uporabljamo (protikorozijska zaščita, galvanski členi, termometri ...),
- v zadnjem času narašča tudi uporaba Cd (akumulatorji);

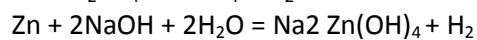
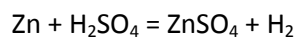
v hladnem zraku:

- so elementi obstojni, pri višjih temperaturah pa nastanejo oksidi.

Cink reagira :

- s kisljinami in hidroksoidi.

Primer:



Kadmij reagira:

- s kisljinami počasneje od cinka
- s hidroksoidi pa sploh ne reagira;

Hg reagira:

- ne s kisljinami
- ne z bazami (topi se samo v oksidativnih kisljinah).

05.09.2009

Uredil: *Đorđe Dmitrijević*