

ŠTO JE ANORGANSKA KEMIJA?

Organska kemija je definirana kao kemija ugljikovodikovih spojeva i njihovih derivata

Ali što je s CO, CO₂ ili HCN..

Anorganska kemija se može najkraće definirati kao sve ostalo što nije organska kemija

ELEMENTI

- ~ 114
- Većina su metali: krutine, vodiči struje, dobri vodiči topline, najčešće jake mehaničke čvrstoće i tvrdoće
- ~ 22 nemetala (As, Sb, Te, ... ?), na sobnoj temperaturi to je 11 plinova, samo dvije tekućine, ali na 30°C još dva tekuća elementa

RASPROSTRANJENOST U ZEMLJINOJ KORI

- Po masenom udjelu: $O(45.5) > Si(25.7) > Al(8.3) > Fe(6.2) > Ca(4.66) > Mg(2.76) > Na(2.27) > K(1.84)$
- Svih ostalih ima manje od 3% (uključujući voljeni C i H)
- SiO_2 i silikati čine većinu stijena zajedno s mnogim metalnim rudama
- Svi navedeni elementi su glavni sastojci većine minerala (također su važni P, S, Mn, Cr, Ti i Cu)

Područja Anorganske kemije

Medicina:

- NMR
- rengen
- lijekovi

Biokemija:

- metaloproteini
- metaloenzimi
- O₂ vezivanje
- kataliza
- prijenos iona

Organska kemija:

- organometalni spojevi
- metalni spojevi kao katalizatori

Anorganska kemija:

- novi spojevi
- geometrične i elektronske strukture
- reaktivnost

Fizika/Znanost o materijalu

- električna i magnetska svojstva krutina
- strukture krutina
- poluvodiči
- supervodiči na visokoj T

Geologija/Geokemija

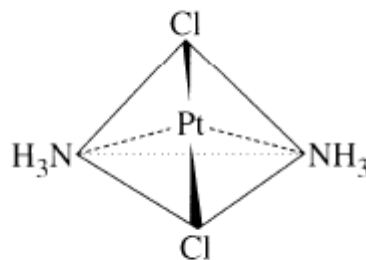
- sinteza i struktura minerala
- zvjezdana evolucija

Organometalna kemija

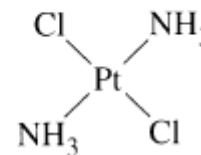
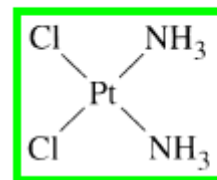
- novi spojevi
- strukture
- kataliza



cis - and *trans* - Diamminedichloroplatinum (II), $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



Tetrahedral (one isomer)



Square planar (two isomers)

Prof. Barnett Rosenberg, MSU
(Prof. S.J. Lippard, MIT)



8 dan



12 dan



16 dan



20 dan

smrt u 21 danu

tretiranje jednom injekcijom cisplatina dnevno od 8. dana



8 dan



12 dan



16 dan



20 dan

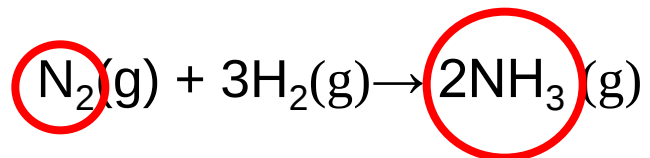


36 dan

• Fiksacija dušika

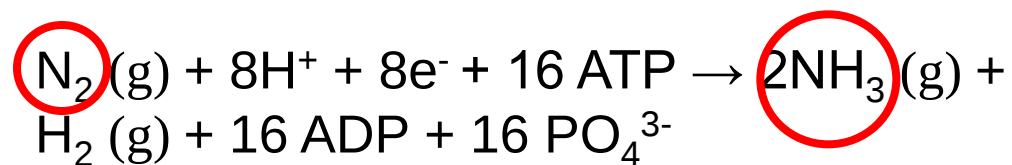
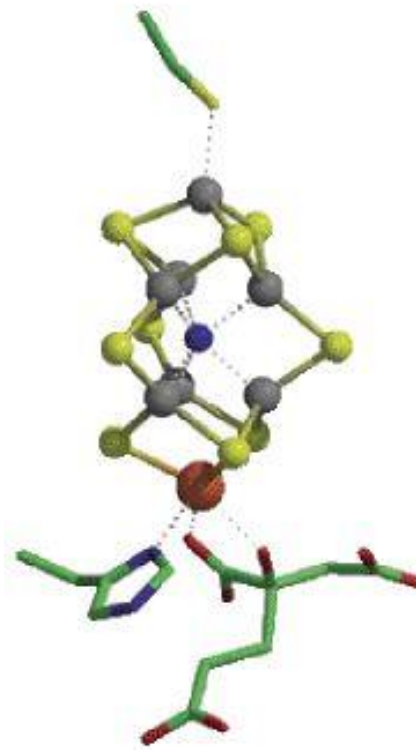
Industrijski

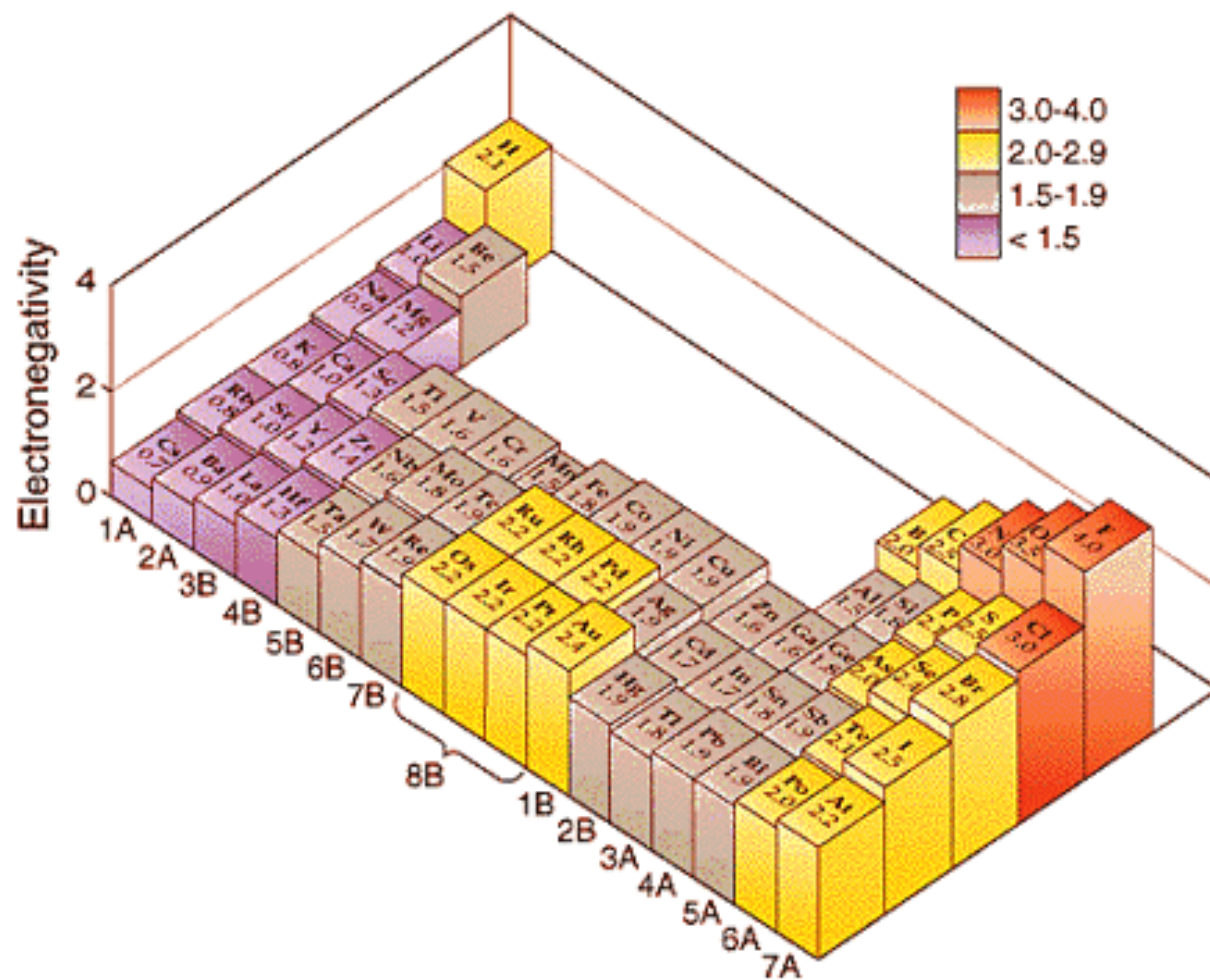
500 °C , 200 atm



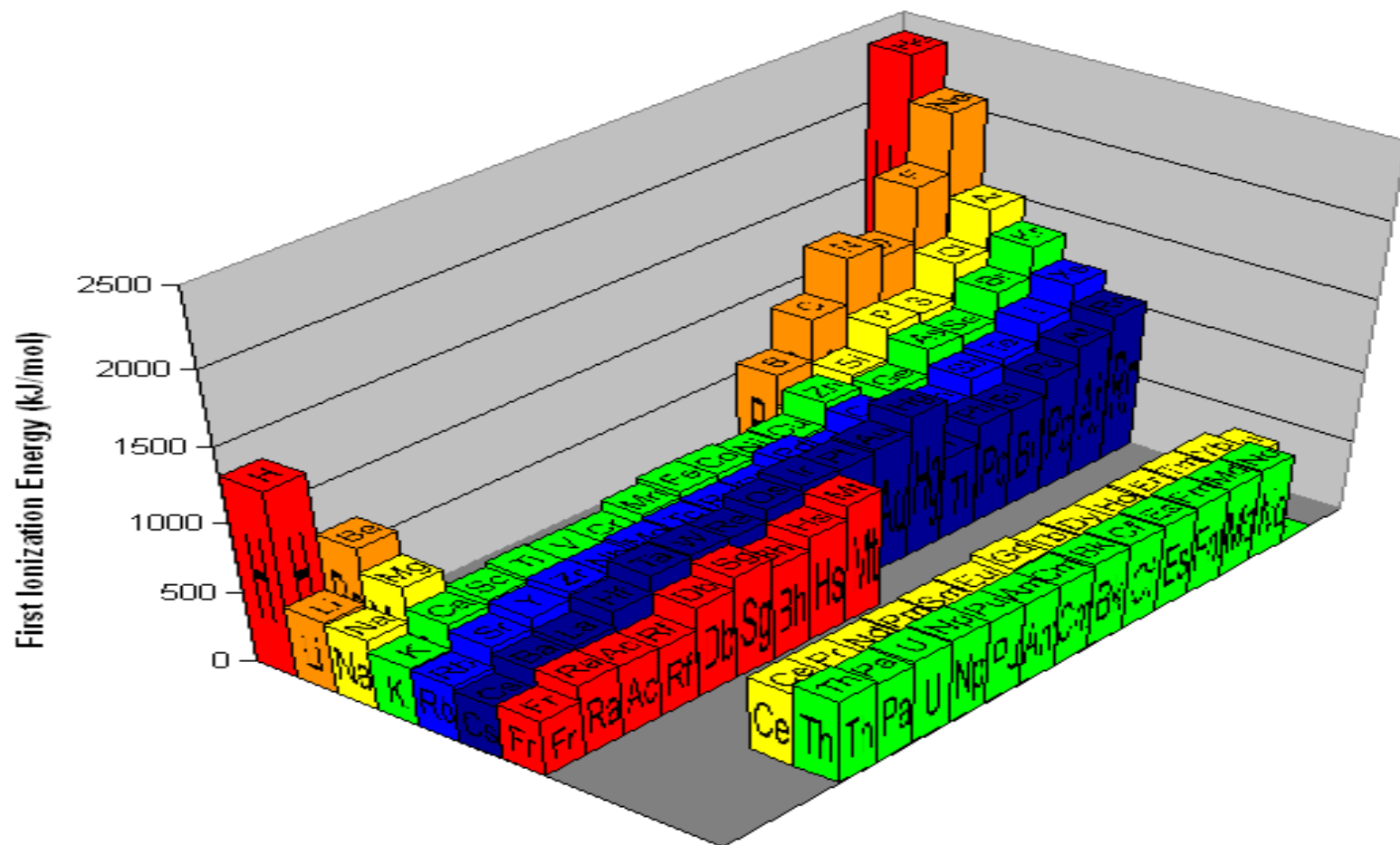
biljka

20 °C, 1 atm





Periodic Trends in First Ionization Energy



metali – metalodi - nemetali

1																	H											He																												
2	1	2																	13	14	15	16	17																																	
	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne																																
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar																																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																						
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																						
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																																													
																			<table><tr><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td></tr><tr><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td></tr></table>										Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																											
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																											

	Metali	Nemetali
Atomska svojstva	Imaju manje valentnih elektrona (u periodi) Veći atomski radijus Niže energije ionizacije Niže elektronegativnosti	Imaju više valentnih elektrona (u periodi) Manji atomski radijus Više energije ionizacije Više elektronegativnosti
Fizička svojstva	Krutine na sobnoj temperaturi Dobro provode struju i toplinu Mogu se taliti i kovati	Na sobnoj temperaturi sva tri agregatna stanja, pretežno plinovi Loše provode struju i toplinu Ne mogu se taliti i kovati
Kemijska svojstva	Gube elektrone i tvore katione Reagiraju s nemetalima i tvore ionske spojeve S drugim metalima tvore legure	Primanjem elektrona postaju anioni Reagiraju s metalima i tvore ionske spojeve Reagiraju s drugim nemetalima i tvore kovalentne spojeve

Metalni karakter kod glavnih skupina elemenata

	1A (1)	2A (2)		3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									

Kod prijelaznih metala metalni karakter obično opada unutar grupe prema dolje

Nemetali i njihova svojstva

- 12 nemetala, 7 metaloida i 6 plemenitih plinova
- esencijalni u izgradnji živih organizama (N, P, O, C, itd)
 - **plinovi**: vodik, kisik, dušik, fluor, klor, i plemeniti plinovi
 - **tekućine**: brom
 - **krutine**: ugljik, fosfor, sumpor, selenij, jod, astat i metaloidi
- slabi su vodiči topline i el. struje
- mogu imati pozitivni i negativni stupanj oksidacije
- **metaloidi**
 - **bor, silicij, germanij, arsen, antimon, telurij, polonij**
 - imaju i metalna i nemetalna svojstva;
 - energija ionizacije od 750 do 950 kJ/mol i
 - elektronegativnost oko 2
 - svi su poluvodiči osim arsena i antimona koji imaju vodljivu modifikaciju

Nemetalni

- elektronegativniji od metala
- desno u PSE (izuzev vodika)
- spojevi s metalima su ionski spojevi ili imaju jaki ionski karakter veze

1																	H											He				
2	1	2											13	14	15	16	17	18														
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
4	K	Ca	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																					
																			Metali													
																			Metaloidi													
																			Nemetali													

Vodik

- najrasprostranjeniji element u svemiru (70 %); 10 na Zemlji (po masi)
- pri visokim temperaturama vodik je u atomarnom obliku (H)
- na sobnoj temperaturi kao dvoatomna molekula H₂



(egzotermna reakcija)

- vodik se spaja s gotovo svim elementima, a jedan je od bitnih sastojaka žive materije.
- nalazišta u prirodi:
 - molekularan u neznatnim količinama
 - u spojevima sa svim elementima osim s plemenitim plinovima (voda najznačajniji spoj, ugljikovodici, ugljikohidrati....)

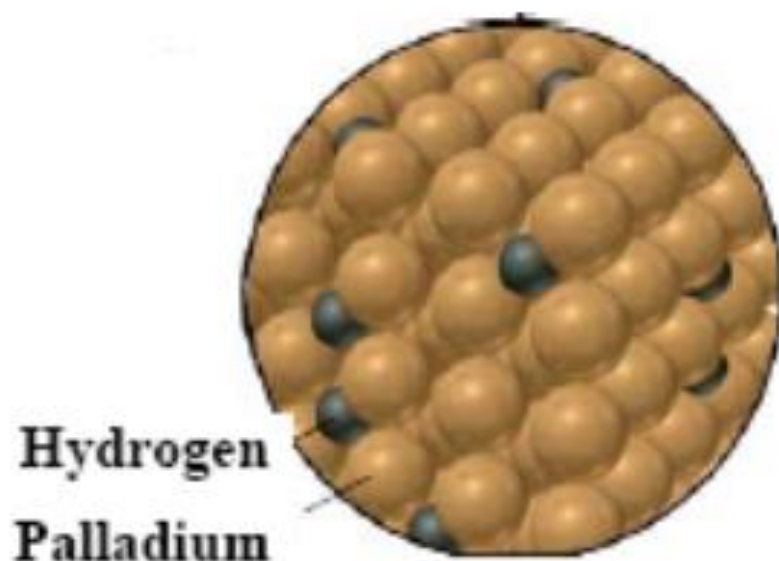
- Zbog karakteristične elektronske konfiguracije $1s^1$ vodik nema određen položaj u periodnom sustavu.
- S jednakim pravom možemo ga smatrati članom 1. i 17. skupine periodnog sustava.
- U prvu skupinu mogao bi se svrstati zbog toga što u s-orbitali ima samo jedan elektron kao i alkalijski metali, a mogao bi biti član 17. skupine, jer mu nedostaje jedan elektron do konfiguracije plemenitih plinova.
- Međutim, prema svojim osobinama vodik ne pripada ni u jednu od ovih skupina, što se vidi iz tablice 1 u kojoj su prikazana svojstva toga elementa.

Kovalentni radijus / nm	0,037
Ionski radijus (H^-) / nm	0,154
Energija ionizacije / eV	13,6
Koeficijent elektronegativnosti	2,1
Energija veze H_2 / kJ / mol	436
Redoks potencijal / V	0,0
Talište / K	14,0
Vrelište / K	20,3

- bezbojan plin, bez mirisa, nije štetan
- stupnjevi oksidacije -1, 0, +1
 - H^- - hidrid (Lewisova baza)
 - H^+ - proton (Lewisova kiselina)
- vodikova veza uzrokuje da je voda tekućina



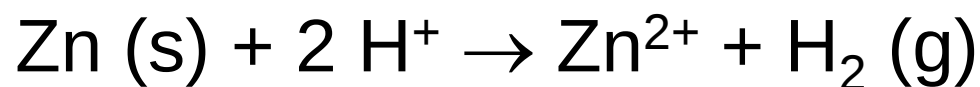
- vodik se najčešće ponaša kao tipični **nemetal**
- pravi **kovalentne** veze s ostalim nemetalima: H_2O , CH_4 , itd.
- pravi i **ionske** veze s metalima u hidridima: LiH , CaH_2 , itd.
- vodikov atom je vrlo mali i uklapa se lako u metale praveći “**intersticijske hidride**”



Paladij može apsorbirati
oko 900 puta veći volumen
vodika

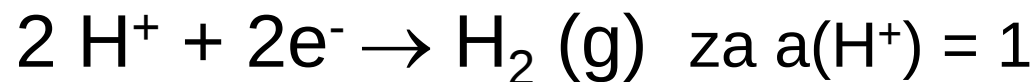
•Laboratorijski načini dobivanja vodika

1. U Kippovom aparatu reakcijom metala s kiselinom



- reakcija se zasniva na redukcijskom djelovanju cinka

- kako je za redoks sustav

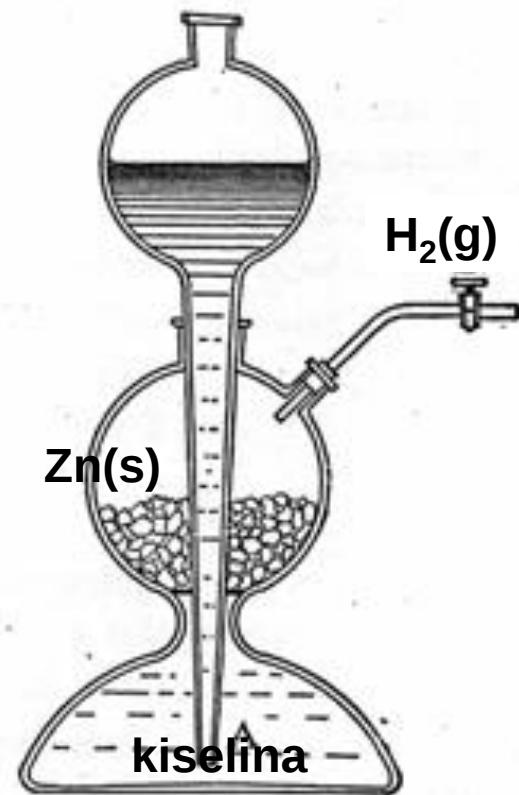


$$E = E^0 + \frac{RT}{z} \times 2.3 \times \log [\text{H}^+]$$

$$E = E^0 = 0.000 \text{ V}$$

- bilo koji redoks sustav čiji je redoks potencijal negativan trebao bi reducirati H^+ uz $a(\text{H}^+) = 1$

- iznimke od toga su metali koji stvaraju zaštitne oksidne prevlake zbog kojih se ponašaju plemenitije (Cr, Mo, W)



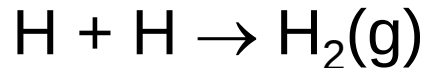
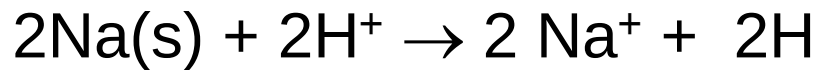
- U vodi imamo H^+ ione te bi i voda mogla otapati metale s negativnim redukcijskim potencijalom
- kako je koncentracija vodikovih iona u vodi mala onda potencijal potreban za redukciju vodika iz vode ($pH = 7$, $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$) prema Nernstovoj jednadžbi iznosi:
$$E = E^0 + 0.059 \text{ V} \times (-7) = 0.000 \text{ V} - 0.413 \text{ V} = -0.413 \text{ V}$$
- tako da vodikove ione iz vode mogu reducirati samo oni metali kojima je redukcijski potencijal niži od -0.413 V

- redukcijski potencijal cinka (-0.760 V) dovoljno je negativan da bi trebao reducirati vodikove ione i iz vode ali ukupna reakcija na površini cinka je spora (***kemijska reakcija je onoliko brza koliko je brz njen najsporiji stupanj***).
- da bi se reakcija s cinkom odvila potreban je dodatni potencijal kojeg nazivamo ***prenapon*** (potencijal potreban da se reakcija odvije).
- alkalijski i zemnoalkalijski metali imaju dovoljno negativan redoks potencijal i lako oslobađaju vodik iz vode (**osim Be i Mg**)

- alkalijski i zemnoalkalijski metali imaju dovoljno negativan redoks potencijal i lako oslobađaju vodik iz vode (osim Be i Mg)



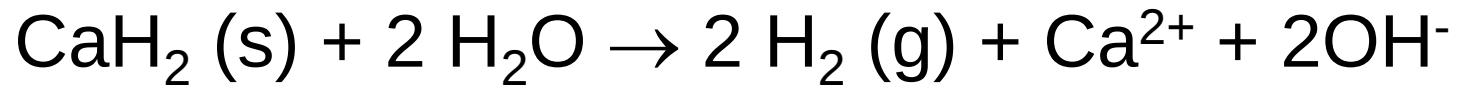
u pitanju je složena reakcija:



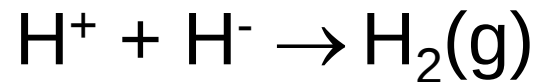
- reakcija je natrija s vodom je egzotermna, njena toplina brzo zapali praskavac (smjesu kisika i vodika) uz eksploziju pa se ova reakcija ne koristi za dobivanje vodika



Druga laboratorijska metoda je djelovanje vode na čvrste hidride:



u stvari vodikov ion iz vode oksidira hidrid ion



•Treća laboratorijska metoda je otapanje metala koji prave hidroksno komplekse u lužinama:

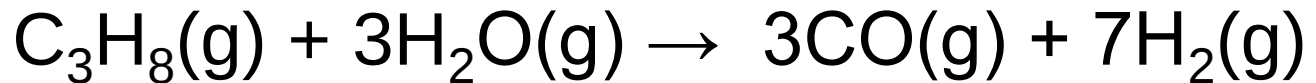
- $2 \text{ Al (s)} + 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ Al(OH)}_4^- + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)}$
- $\text{Zn (s)} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{ OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_3^- + \text{ H}_2 \text{ (g)}$

•Elektroliza vode (u praksi otopine alkalijskih hidroksida)

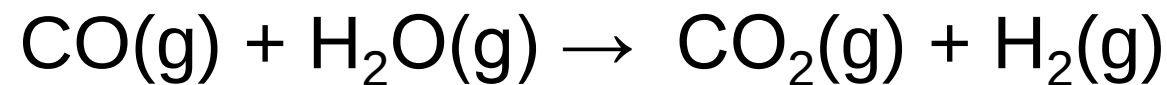
- K: $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 4 \text{OH}^-$
- A: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$

Industrijsko dobivanje

- krekiranje (piroliza) ugljikovodika pri 900 °C uz katalizator

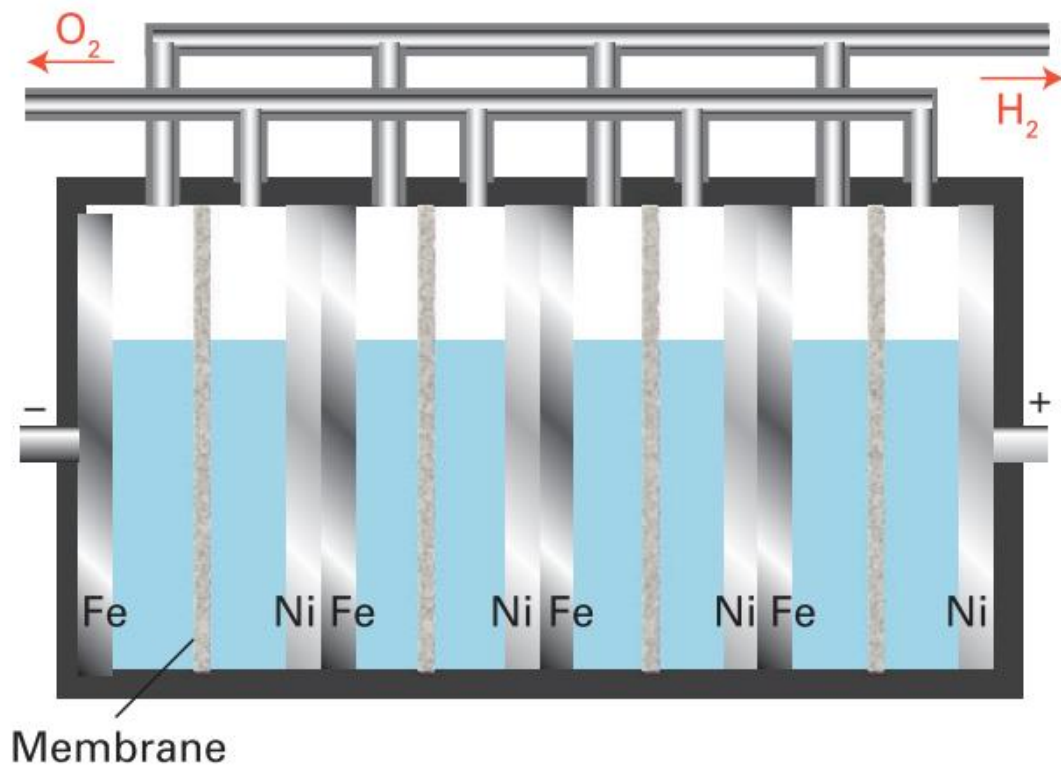


- dobivanjem vodenog plina - nastaje prevođenjem vodene pare preko užarenog koksa ili reakcijom metana s vodenom parom pri 1100°C



CO_2 se uklanja ispiranjem s vodom ili apsorpcijom u lužini

- elektroliza vode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 1/2\text{O}_2 (\text{g})$



- membrana ne dozvoljava miješanje plinova
- katoda: željezo
- anoda: nikal

Vodik - izotopi

- vodik (protij) ${}^1_1\text{H}$
- deuterij (D) ${}^2_1\text{H}$ kao moderator i rashladna tekućina u nuklearnim reaktorima
- tricij (T) ${}^3_1\text{H}$ radioaktivan

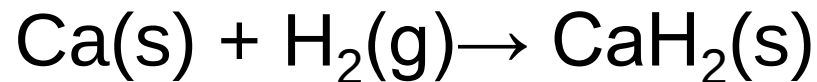
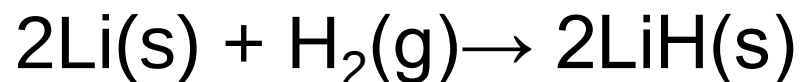
	H ₂ O	D ₂ O
molarna masa g mol ⁻¹	18.02	20.03
točka taljenja (°C)	0	3.8
točka vrenja (°C)	100	101.4
Gustoća (pri 4°C) g cm ⁻³	1.0	1.108

- kako razdvojiti tešku od lake vode ?
 - frakcijskom destilacijom
 - elektrolizom
- deuterij je štetan za zdravlje

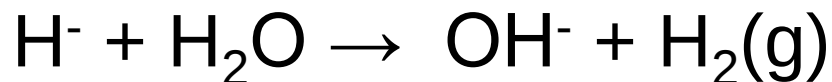
Hidridi - stupanj oksidacije vodika -1

- *Hidridi solnog (ionskog) karaktera*

- s elementima 1 i 2 skupine



- visoka T_t , u reakciji s vodom oslobađaju vodik



- H^- je jaka baza, koristi se za uklanjanje vode

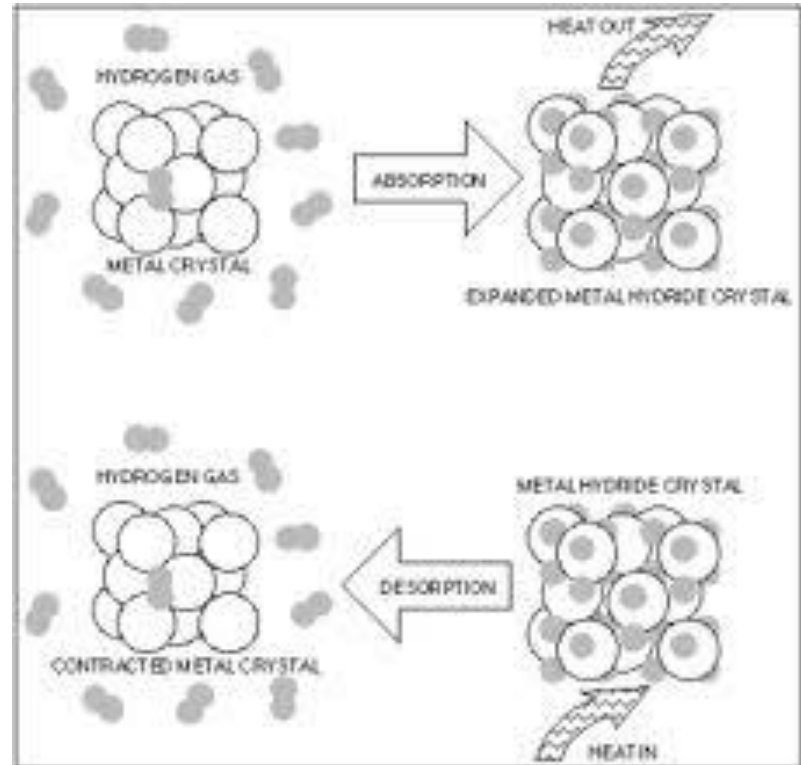
Hidridi metalnog karaktera

- s prijelaznim metalima (d i f-elementi)
- nije točno određena stehiometrija atoma (npr. $\text{TiH}_{1.8}$ i TiH_2) niti je točno jasna priroda veze
- metalna svojstva (vodljivost)
- vodik u metalnim hidridima može biti prisutan na tri načina
 - kao atom u kristalnoj rešetki metala
 - kao H^+ ion tako da je valentni elektron vodika prešao u vodljivu vrpce metala
 - kao H^- ion s elektronom dobivenim iz vodljive vrpce metala

- koriste se:
 - za odvajanje vodika iz smjese (u malim količinama)
 - za sigurno čuvanje i transport vodika
- u određeni volumen paladija se na sobnoj temperaturi može "spremiti" 900 puta veći volumen vodika
 - adsorpcija na površinu
 - disocijacija u atomarni vodik
 - "otapanje" atomarnog vodika u paladiju
 - grijanjem vodik difundira kroz metal i rekombinira se u molekule H_2
- jeftiniji $FeTiH_x$ ($x < 1.95$) je danas komercijalno dostupan

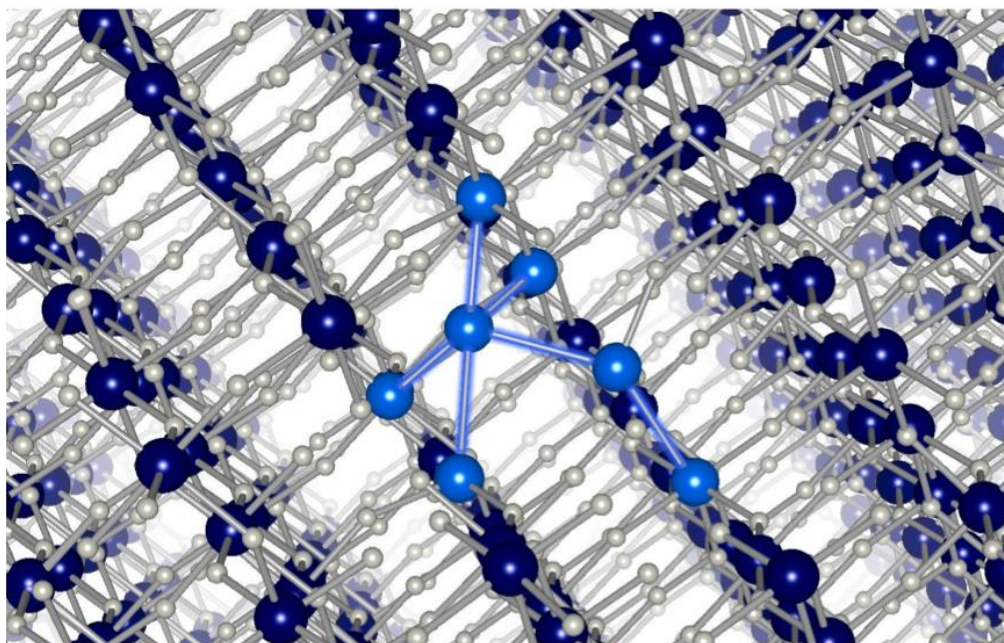


$\phi = 18 \text{ mm}$



Kovalentni hidridi

- $(\text{BeH}_2)_x$, $(\text{AlH}_3)_x$ polimerne strukture



18

1 2 13 14 15 16 17 18

1 Li Be B C N O F Ne

2 Na Mg Al Si P S Cl Ar

3 K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr

4 Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe

5 Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn

6

Ioniski Prijelazni Metalni Kovalentni Nepoznati

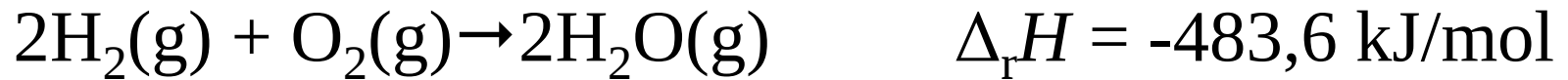
Stupanj oksidacije vodika +1

- mnogo važniji stupanj oksidacije
- tu pripada većina vodikovih spojeva
- u tim spojevima vodik je vezan za elemente veće elektronegativnosti (C, N, O, P, S, halogeni elementi)
- to su kovalentni spojevi s većim ili manjim udjelom ionskim karakterom
- pri običnoj temperaturi ti spojevi su tekućine ili plinovi
- dobivaju se uglavnom direktnom sintezom

- potrebno je dovesti veliku energiju za rastavljanje molekule vodika (435 kJ/mol -najjača od svih jednostrukih veza s dva istovrsna atoma)
- zato je vodik puno reaktivniji u atomarnom obliku (in statu nascendi - u stanju nastajanja)
- molekulski vodik ne može reducirati kiselu permanganatnu otopinu a atomarni može
- i mnogi drugi elementi pokazuju povećanu aktivnost u atomarnom obliku jer se u tom slučaju ušteduje energija potrebna za razaranje dotične molekule

- pri sobnoj temperaturi reakcija između vodika i kisika je jako spora i uopće se ne može mjeriti

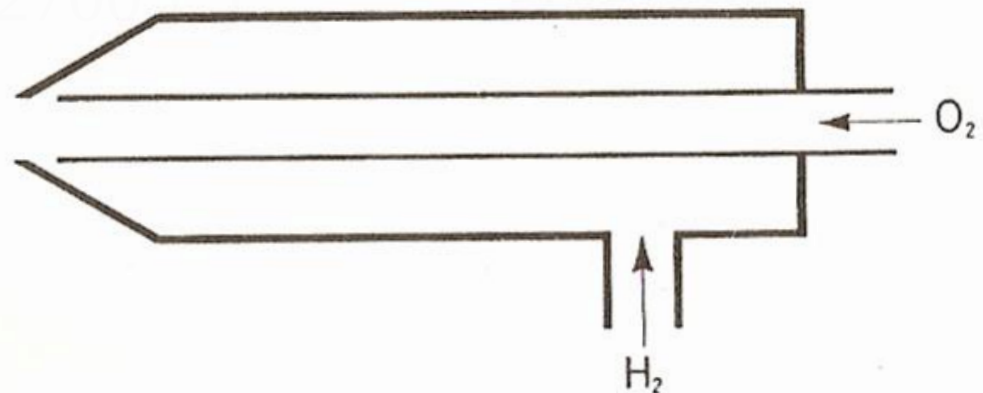
- zagrije li se smjesa na 600°C reakcija je popraćena eksplozijom pa se ova smjesa naziva plinom praskavcem



- da bi se reakcija odvijala bez eksplozije moramo dovoditi kisik tek u trenutku paljenja

- plinovi se odvojeno dovode do vrha plamenika (Daniellov plamenik) i onda zapale

- na taj način se reakcijska toplina može koristiti za autogeno rezanje i zavarivanje metala



hidriranje - reakcije vodika s ugljikom i njegovim spojevima
uz katalizator pri visokom tlaku

npr. $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$

uz druge uvjete CO i H₂ daju razne ugljikovodike (Fischer-Tropschova sinteza benzina)

redukcijsko djelovanje vodika - vodik se može koristiti za
dobivanje metala redukcijom njihovih oksida



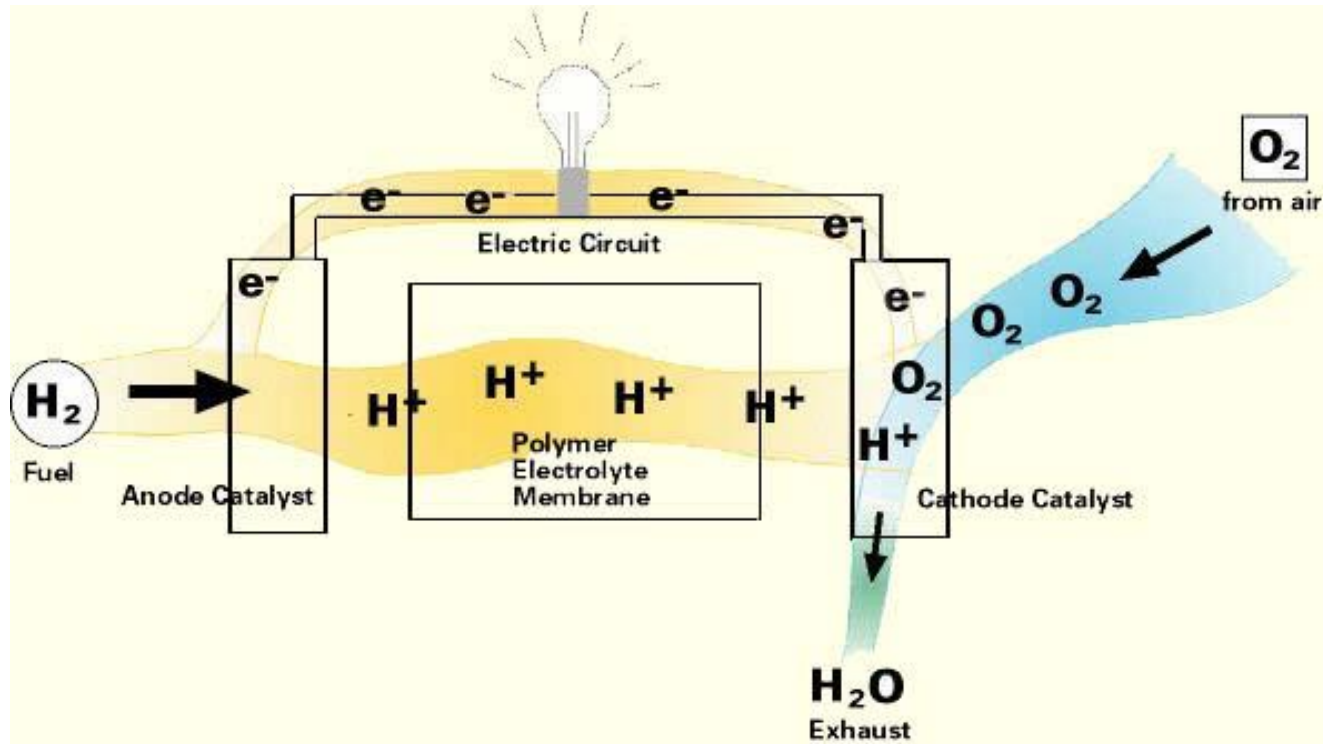
najčešća upotreba

- sinteza amonijaka
- hidriranje
- proizvodnja klorovodične kiseline
- redukcijsko sredstvo
- gorivo

Jules Verne, Tajanstveni otok, 1870

- *“Voda razložena na svoje osnovne sastojke postat će moćna i ukrotiva sila. Da, vjerujem da će se voda jednog dana koristiti kao gorivo, da će njezini sastojci vodik i kisik predstavljati neiscrpan izvor topline i svjetla i to mnogo snažniji od ugljena... Vjerujem da će se jednom, kada se iscrpe nalazišta ugljena svijet grijati vodom. Voda će postati ugljen budućnosti.”*

Gorivi članci



Kemijski izvor električne struje – ekološki prihvatljiv

Toshiba develops tiny fuel cell

A tiny prototype fuel cell the size of a thumb has been developed by Toshiba.

The Japanese electronics giant said the methanol fuel cell could power a gadgets such as a digital music player for 20 hours.



This is how you could be fuelling your MP3 player in 2005

Fuel cells generate electrical power by catalysing substances such as hydrogen and methanol.

Toshiba hopes that by 2005, the fuel cells could be used in handheld electronic devices instead of lithium-ion batteries.

Size matters

Fuel cells have been touted as a green power source for the future as they produce electricity by converting hydrogen and oxygen into water.

ELEMENTI 18 SKUPINE

PLEMENITI PLINOVI

- **Helij (He),**
 - **Neon (Ne),**
 - **Argon (Ar),**
 - **Kripton (Kr),**
 - **Ksenon (Xe),**
 - **Radon (Rn).**
- **Zbog kemijske inertnosti nazvani su plemenitim (inertnim) plinovima.**

Svi osim radona ulaze u sastav atmosfere.
Volumni udio tih plinova u atmosferi izražen u postocima iznosi:

He **5.0×10^{-4}**

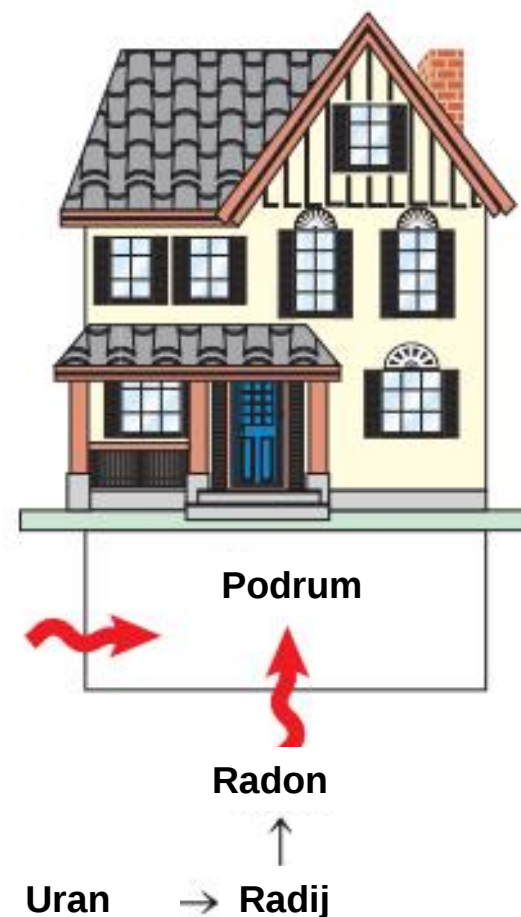
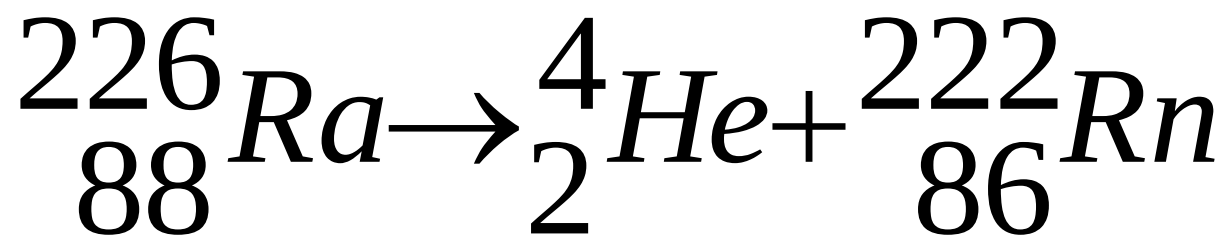
Ne **1.8×10^{-3}**

Ar **0.98**

Kr **1.1×10^{-4}**

Xe **8.0×10^{-6}**

Radon je produkt radioaktivnog raspada radija, a i sam se dalje radioaktivno raspada s vremenom poluraspada od 3.8 dana.



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

Zrak

dušik (-196°C) 78%

kisik (-183°C) 21%

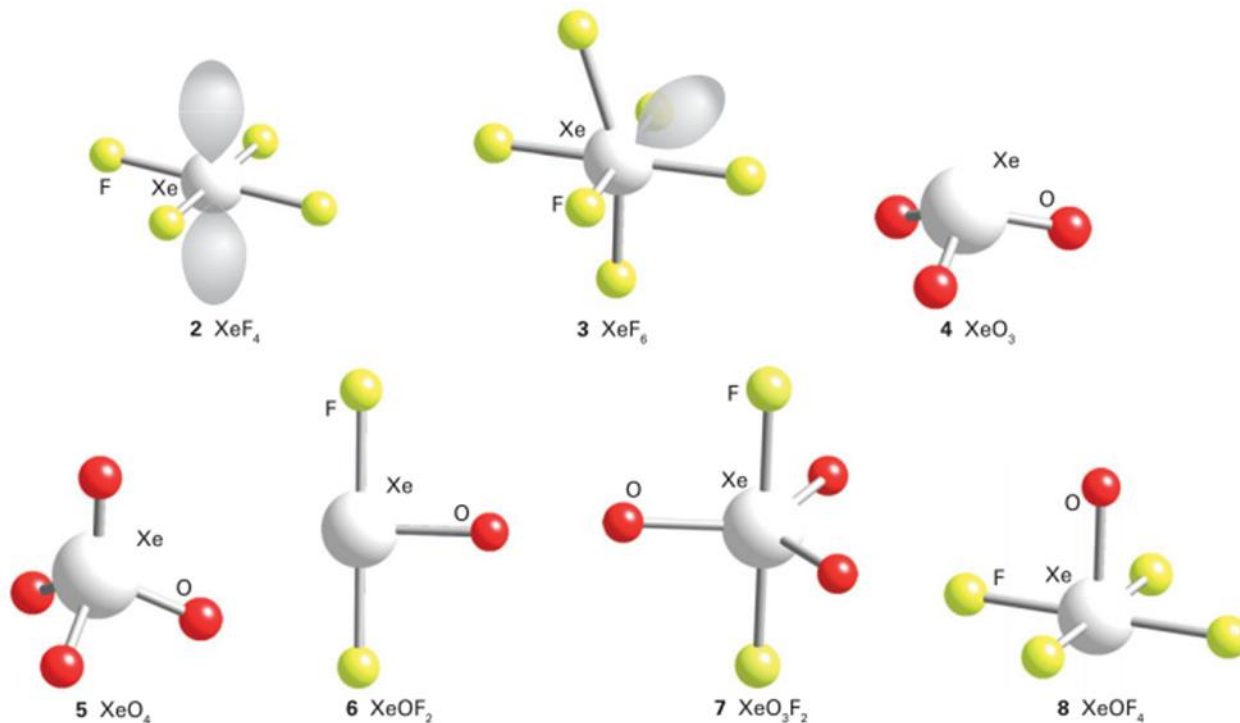
	helij	neon	argon	kripton	ksenon	radon
Vrelište $^{\circ}\text{C}$	-268.9	-246	-185	-152	-108	-65

- Atomi svih plemenitih plinova imaju elektronske konfiguracije karakterizirane s popunjenim valentnim orbitalama

He	$1s^2$
Ne	$2s^2 2p^6$
Ar	$3s^2 3p^6$
Kr	$4s^2 4p^6$
Xe	$5s^2 5p^6$
Rn	$6s^2 6p^6$

- Ti elementi ne mogu primiti ni jedan elektron, a da se ne počne popunjavati nova ljuska (He i Ne) ili podljuska istog glavnog kvantnog broja.
- Ujedno imaju i veliku energiju ionizacije pa vrlo teško mogu otpuštati elektrone.
- Popunjene orbitale onemogućavaju im međusobno spajanje.
- Zbog toga u normalnim uvjetima postoje u monoatomnom stanju.

- Energetske razlike između orbitala viših kvantnih stanja su male pa je kod ksenona moguće raspariti jedan ili dva elektronska para i elektrone prebaciti u (prazne) d orbitale petog kvantnog stanja
- Tada bi ksenon raspolagao s 2 ili 4 elektrona za stvaranje kemijske veze





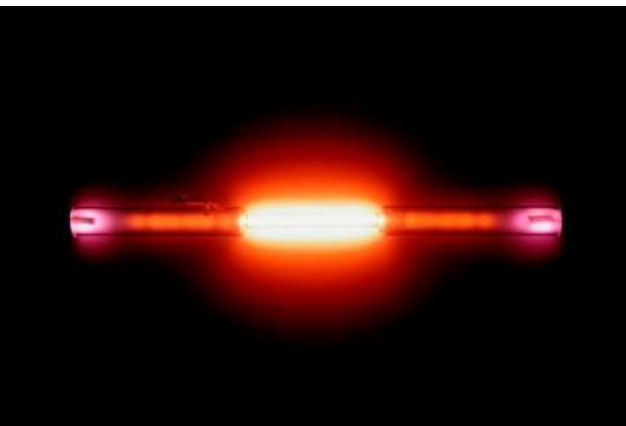
Najzanimljiviji spojevi dobiveni su reakcijom između ksenona i fluora.

XeF_4 ; XeF_2 i XeF_6

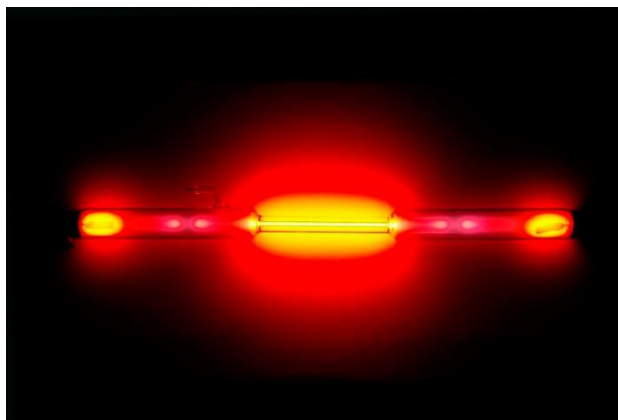
Svi ovi spojevi različito reagiraju s vodom.

	Helij	Neon	Argon	Kripton	Ksenon	Radon
Gustoća (g/dm ³)	0.1786	0.9002	1.7818	3.708	5.851	9.97
Vrelište (K)	4.4	27.3	87.4	121.5	166.6	211.5
Talište (K)	0.95	24.7	83.6	115.8	161.7	202.2
Entalpija isparavanja (kJ/mol)	0.08	1.74	6.52	9.05	12.65	18.1
Topljivost u vodi, 20°C (cm ³ /kg)	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230
Atomski broj	2	10	18	36	54	86
Atomski radijus (izračunat) (pm)	31	38	71	88	108	120
Energija ionizacije (kJ/mol)	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Elektronegativnost	4.16	4.79	3.24	2.97	2.58	2.60

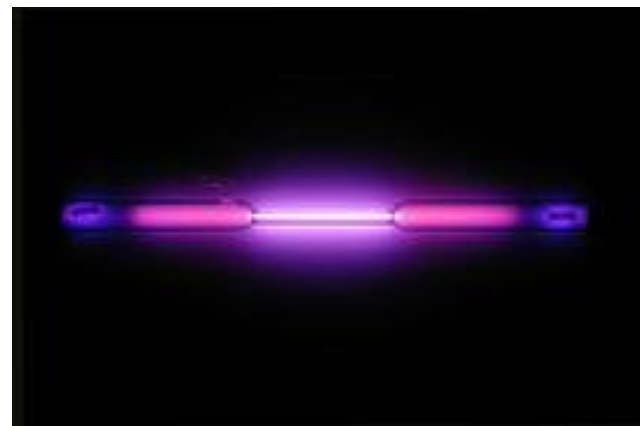
- **HELIJ**- mala gustoća (0.0069 g cm^{-3}), za punjenje balona
- helijev plin (21% kisika i 79% helija), ronocima
- helij II (na temperaturi 2.18 K velika termička vodljivost, mala viskoznost)- tekućina - penje se po unutrašnjoj strani posude, a spušta po vanjskoj;
- **NEON** - za punjenje reklamnih cijevi
- **ARGON** - tehnika zavarivanja (inertna atmosfera)
- **KRIPTON I KSENON** - za punjenje žarulja koje rade pri višim temperaturama
- Termička vodljivost plemenitih plinova opada s porastom atomske mase, pa upotrebom Kr i Xe žarulje mogu biti manje



Helij



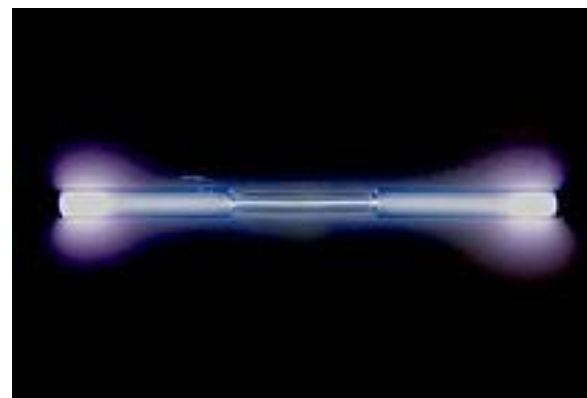
Neon



Argon



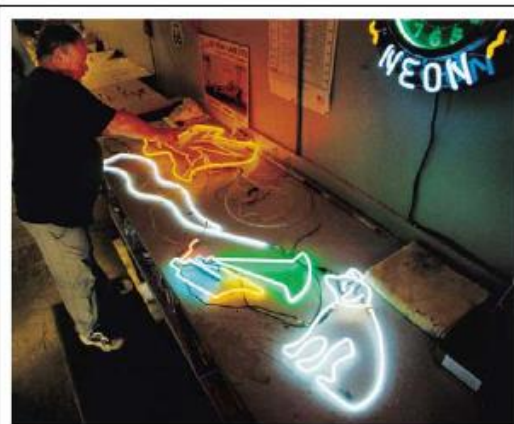
Kripton



Ksenon



Neon sign maker and artist Jess Baird shows off a few of the items he has made in his Weatherford, Texas, shop.



Source: AP/Wide World Photos

