

Oksidacijski broj i stehiometrijska valencija

- ***Stehiometrijska valencija*** predstavlja broj valentnih veza koje atom stvara s drugim atomima u molekuli. Valencija je dakle, sposobnost atoma da se veže s određenim brojem drugih atoma.

kovalencija / ionska valencija

- Danas se koristi pojam ***oksidacijski broj***. ***Oksidacijski broj*** je broj koji predstavlja naboj koji bi atom imao u ionskom spoju.

- Na temelju oksidacijskog broja pišu se formule spojeva u kojima su atomi u **stehiometrijskom omjeru**.
- Označava se arapskim (ili rimskim) brojem **iznad simbola elementa** za razliku od **ionskog naboja** koji se piše **desno od simbola elementa**.



- Kod pisanja imena kemijskih spojeva oksidacijski broj se označava **rimskim brojem u zagradi**, npr. ugljikov(IV) oksid.
- Suma oksidacijskih brojeva atoma **u molekuli mora biti jednaka nuli**, a **u ionu jednaka naboju iona**.

- Oksidacijski broj monoatomnih iona u **ionskim spojevima** jednak je ionskoj valenciji, tj. naboju iona (F^- , S^{2-}).
- U **kovalentnim spojevima** atom **veće elektronegativnosti** ima niži oksidacijski broj (OF_2).
- Atomi **metala** imaju u pravilu **pozitivan oksidacijski broj**. Jedino u intermetalnim spojevima atom metala **veće elektronegativnosti** ima negativan oksidacijski broj (Mg_2Pb).
- **prosječan oksidacijski broj** – srednja vrijednost u slučaju kada dva ili više atoma imaju različit oksidacijski broj ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). Pravilno određivanje omogućuje poznavanje strukture.

Pravila za određivanje oksidacijskih brojeva:

- oksidacijski broj atoma u elementarnom stanju = 0
- oksidacijski broj elemenata **1. skupine** = +1, elemenata **2. skupine** = +2, a **aluminija** = +3
- oksidacijski broj **vodika** = **+1**
 - 1 (hidridi; NaH, CaH₂)
- oksidacijski broj **kisika** = **-2** (oksidi; Na₂O, CaO)
 - 1 (peroksidi; H₂O₂, BaO₂)
 - 1/2 (superoksidi; KO₂)
 - 1/3 (ozonidi; KO₃).

- **najveći** (maksimalan) oksidacijski broj za atome elemenata **13.–17. skupine** periodnog sustava **jednak je ukupnom broju valentnih (vanjskih) elektrona** (broj skupine – 10)

Primjer za elemente 17 skupine:

- maksimalan oksidacijski broj $\Rightarrow 17 - 10 = 7$

(oksidacijski broj atoma klora u HClO₄).
^{+1 +7 -2}

- **najmanji** (minimalan) oksidacijski broj za atome elemenata **13. – 17. skupine** periodnog sustava **jednak je ukupnom broju valentnih (vanjskih) elektrona – 8**

Primjer za elemente 17 skupine:

- minimalan oksidacijski broj $\Rightarrow 7 - 8 = -1$

(oksidacijski broj atoma klora u $\text{HCl}^{\text{+1 -1}}$)

- spojevi u kojima atom elementa glavne skupine ima najmanji oksidacijski broj dobivaju **nastavak –id** (klorid, oksid, nitrid ...).

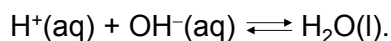
Kemijske reakcije

- Sve kemijske reakcije mogu se podijeliti u 3 skupine:

1. reakcije u kojima se mijenja oksidacijski broj elemenata (redoks-reakcije)

2. reakcije u kojima se mijenjaju ligandi, odnosno koordinacijski broj reaktanata (kompleksne reakcije)

3. reakcije pri kojima dolazi do disocijacije i asocijacije molekula, atoma i iona



dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

- Do kemijske reakcije dolazi kada se sudare čestice **reaktanata**.

- Vjerojatnost istodobnog zajedničkog sudara sve većeg broja čestica je sve manja. Zbog toga reakcijom najprije nastaju jednostavniji **međuprodukti** (npr. sudarom dvaju čestica), a oni zatim daljnjim reagiranjem daju sve složenije **konačne produkte**.

- Zbiva li se pri nekom kemijskom procesu više nego jedna od navedenih osnovnih vrsta kemijskih reakcija, govori se o **složenoj reakciji**.

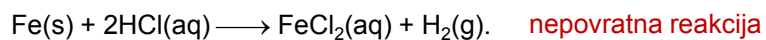
dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Jednadžba kemijske reakcije

- Kemijske reakcije prikazuju se **jednadžbama kemijske reakcije**. **Jednadžba kemijske reakcije** je kvalitativan i kvantitativan sažet prikaz kemijske reakcije – ukupan broj atoma pojedine atomske vrste ostaje nepromijenjen, atomi se samo pregrupiraju u nove jedinke.
 - simboli i formule polaznih tvari \Rightarrow **reaktanti**
 - simboli i formule novonastalih tvari \Rightarrow **produkti**
- Jednadžba kemijske reakcije ne prikazuje mehanizam kemijske promjene, već samo početno i konačno stanje.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

- Ako u reakciji sudjeluju **ioni** \Rightarrow **ionske reakcije**, a ako sudjeluju **molekule** \Rightarrow **molekulske reakcije**.
- Kemijske reakcije se dijele na **povratne (reverzibilne)** reakcije, kod kojih se uspostavi dinamička ravnoteža između produkata i reaktanata, i **nepovratne (ireverzibilne)** reakcije kod kojih se reakcija odvija samo u jednom smjeru:



Oznake agregacijskih stanja u jednadžbama kemijske reakcije :

g – plinsko stanje; **l** -tekuće stanje; **s** – kruto stanje;
c – kristalinično stanje; **aq** - otopljeno u vodi.

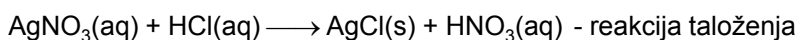
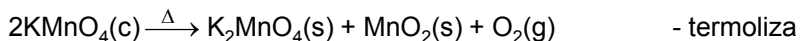
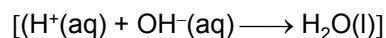
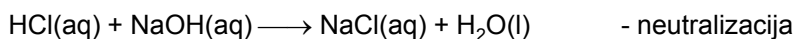
dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Osnovna pravila za sastavljanje jednadžbe kemijske reakcije:

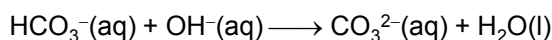
- moraju biti poznati reaktanti i produkti kemijske reakcije
- broj svake vrste atoma na lijevoj strani jednadžbe mora biti jednak broju atoma na desnoj strani jednadžbe
- zbroj električnih naboja na lijevoj strani jednadžbe mora biti jednak broju zbroju električnih naboja na desnoj strani jednadžbe
- ukupna promjena oksidacijskog broja atoma koji se oksidira mora biti jednaka ukupnoj promjeni oksidacijskog broja atoma koji se reducira (za redoks-reakcije).

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Primjeri nekih kemijskih reakcija



Primjer kemijske reakcije u ionskom obliku



dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Redoks reakcije

- **Redoks reakcije** su takve reakcije kod kojih dolazi do oksidacije i redukcije, izmjene elektrona između dva redoks sustava i time promjene oksidacijskih brojeva atoma reagirajućih tvari.
- **Redukcija** je proces **primanja elektrona**, a **oksidacija** proces **otpuštanja elektrona**. **Oksidans** je tvar koja **prima elektrone** i time se reducira dok je **reducens** tvar koja **otpušta elektrone** i time se oksidira.
- Prilikom oksidacije oksidacijski broj atoma se povećava, a prilikom redukcije se smanjuje.
- Redoks reakcije mogu se odvijati u različitom agregacijskom stanju (s, l ili g), a za neke je potreban i kiseli ili bazični medij.

dr.sc. M. Cetina, doc.

Tekstilno-tehnološki fakultet / Zavod za primijenjenu kemiju

- Što tvar ima **veći afinitet prema elektronu** to je **jače oksidacijsko sredstvo** (npr. $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$) i obratno, što ima **manji afinitet prema elektronu** to je **jače redukcijsko sredstvo**. Zbog toga su **metali većinom jaki reducensi** (Li, Na, Zn itd.), a **nemetali jaki oksidansi** (F_2 , Cl_2 , O_2 itd.).

■ Poznata oksidacijska sredstva:

MnO_4^- – permanganatni ion

CrO_4^{2-} – kromatni ion

$Cr_2O_7^{2-}$ – dikromatni ion

H_2O_2 – vodikov peroksid

ClO^- – hipokloritni ion

PbO_2 – olovov(IV) oksid

■ Poznata redukcijska sredstva:

Fe^{2+} – željezov(II) ion

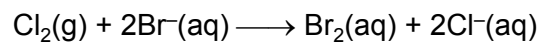
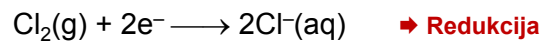
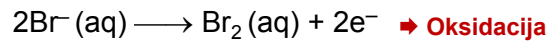
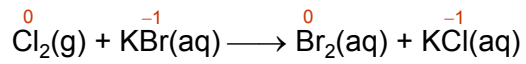
Sn^{2+} – kositrov(II) ion

SO_2 – sumporov(IV) oksid

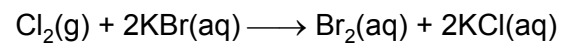
SO_3^{2-} – sulfitni ion

H_2S – sumporovodik

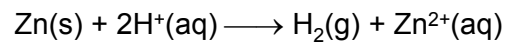
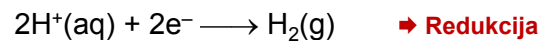
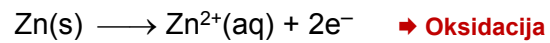
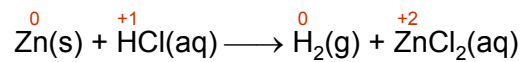
Primjeri redoks reakcija



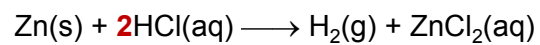
↑
ukupna reakcija
↓



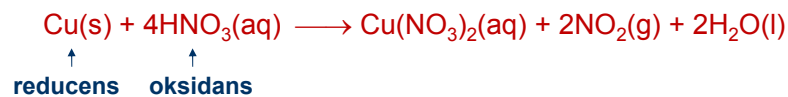
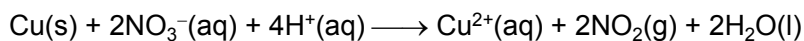
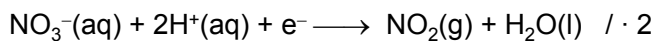
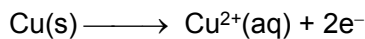
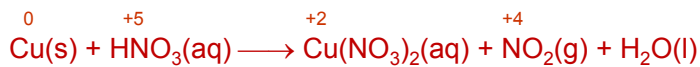
↑ ↑
oksidans reducens



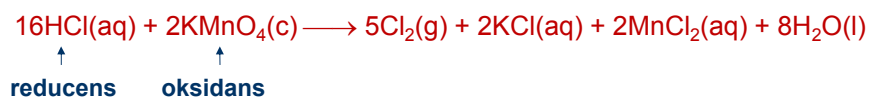
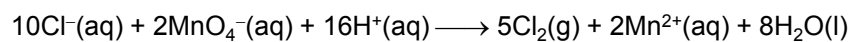
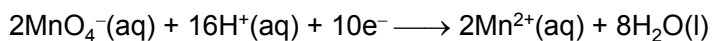
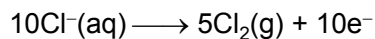
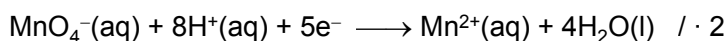
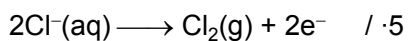
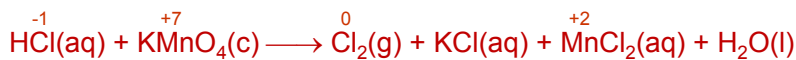
↑
ukupna reakcija
↓



↑ ↑
reducens oksidans



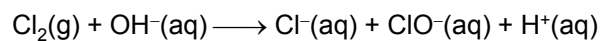
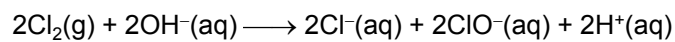
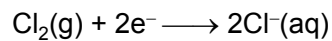
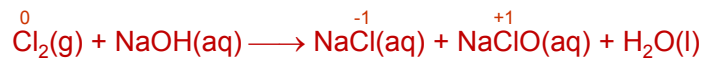
dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet / Zavod za primijenjenu kemiju



dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet / Zavod za primijenjenu kemiju

Disproporcioniranje

- **Disproporcioniranje** je redoks-reakcija kod koje se neka tvar istovremeno i oksidira i reducira.

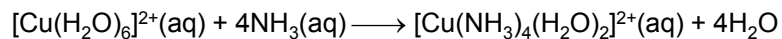


dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet / Zavod za primijenjenu kemiju

Kompleksne reakcije

Kompleksne reakcije mogu se podijeliti na:

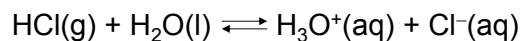
- a) Reakcije raspadanja i nastajanja kompleksa (kompleksne reakcije u užem smislu):



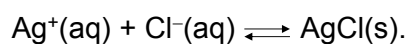
svijetlo plavo(modro)

tamno plavo

- b) Reakcije kad dolazi do prijenosa vodikova iona (protolitičke reakcije)



- c) Reakcije taloženja i otapanja



Brzina kemijske reakcije

Jednadžba kemijske reakcije prikazuje obično najmanji broj molekula, atoma ili iona reaktanata koji međusobno reagiraju i produkata koji tom reakcijom nastaju. **Molekule, atomi i ioni mogu međusobno reagirati samo ako dođu u dodir**, tj. ako dođe do njihovog **sudara**, a **brzina kemijske reakcije ovisi o broju sudara** reagirajućih tvari.

Poznato je da se reakcije mogu odvijati različitom brzinom, od onih koje traju **satima** i **danima** do onih koje završe u **tisućinkama sekunde**. Danas se brzine kemijske reakcije mogu mjeriti i femtosekundama ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Brzina ne ovisi samo o broju sudara, već i o **uspješnosti sudara** čestica.

Ne dovode svi sudari između čestica do reakcije, već samo sudari onih čestica koji imaju **dovoljno energije** da bi bile sposobne za reakciju – **energija aktivacije**. Samo čestice koje posjeduju energiju koja je **jednaka ili veća** od energije aktivacije mogu sudarom reagirati.

Kod složenije građenih molekula ili iona na uspješnost sudara utječe i njihova građa, jer je sudar uspješan samo ukoliko se molekule sudare sa svojim reaktivnim dijelom – **prostorni ili sterički faktor**.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

- **Faktori** koji utječu na brzinu kemijske reakcije:
 - priroda reaktanata
 - koncentracija reaktanata
 - temperatura
 - površina reaktanata
 - zračenje (valova i čestica)
 - prisutnost stranih tvari (katalizatora/inhibitora)
 - sterički faktor itd.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Utjecaj prirode reaktanata

- Obično su **reakcije između iona**, kod kojih ne dolazi do složenih reakcija (npr. prijenos protona ili prijenos elektrona), **vrlo brze reakcije**.
- Složene reakcije, taložne reakcije i heterogene reakcije su obično spore.

Utjecaj koncentracije reaktanata

- Brzina kemijske reakcije ovisi o broju uspješnih sudara. Kako je u otopini koja ima veći broj jedinki reaktanata u istom volumenu mogućnost broja sudara veći, brzina kemijske reakcije proporcionalna je koncentraciji.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

- Odnos između brzine kemijske reakcije i koncentracije našli su prvi **C. M. Guldberg** i **P. Waage** (1867. god.) i formulirali ga u tzv. **zakon o djelovanju masa**:

Brzina kemijske reakcije proporcionalna je aktivnim masama reagirajućih tvari.

- Pod aktivnim masama podrazumijevaju se koncentracije reaktanata koje određuju brzinu reakcije.
⇒ ***veća koncentracija reaktanata – veća brzina kemijske reakcije.***

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Utjecaj temperature

- Temperatura je mjera srednje kinetičke energije jedinki, a odatle i njihove srednje brzine.
- ***Dovođenjem topline*** povećava se kinetička energija jedinki, a time i njihova brzina što rezultira većim ***brojem sudara***. S porastom temperature ***sve veći broj jedinki postiže*** minimalnu energiju koja je uvjet da bi došlo do reakcije – ***energija aktivacije***.
- ***S porastom temperature raste brzina kemijske reakcije***. Eksperimentalno je nađeno da se pri porastu temperature za 10 °C brzina kemijske reakcije može povećati za 2, pa čak i 3 puta.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Utjecaj površine reaktanata

- Kako tvari mogu reagirati samo ako su u međusobnom dodiru tako je i **brzina kemijske reakcije veća što je dodirna površina veća (čestice manje)**.
- Brzina reakcije u čvrstoj smjesi reaktanata to je veća što su reaktanti bolje pomješani i usitnjeni.
- **Najveća brzina kemijske reakcije je u otopinama**, jer su tvari tada prevedene u molekulsko, odnosno ionsko disperzni sustav čime se maksimalno povećava njihova površina i mogućnost kontakta.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Utjecaj katalizatora

- Brzina nekih kemijskih reakcija značajno se može povećati uz prisutnost čak i vrlo malih količina stranih tvari – **katalizatora**.
- Katalizator ubrzava kemijsku reakciju jer stupa u međureakciju s reaktantima.
- Stvaranjem međuprodukata katalizator omogućuje drugačije međureakcije koje **zahtjevaju nižu energiju aktivacije** te se zbog toga i brže zbivaju. Znači, **reakcija se znatno ubrzava jer katalizator snizuje energiju aktivacije** kemijske reakcije.
- Postoje i reakcije kod kojih vlastiti produkt djeluje kao katalizator (reakcija sama sebe ubrzava – **autokataliza**).

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

- Prema broju faza reaktanata razlikuju se homogene i heterogene kemijske reakcije, odnosno **homogena i heterogena kataliza**.
- **Homogena kataliza** je ona kod koje je katalizator dispergiran u reakcijskom sustavu. Reakcija se odvija u homogenom sustavu, tj. u sustavu koji se sastoji od jedne faze.
- **Heterogena kataliza** je ona koje katalizator čini zasebnu fazu, tj. ona se odvija na granicama faza.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

- Glavne karakteristike katalizatora:
 - neka određena tvar je katalizator samo za određenu kemijsku reakciju (ne mora ubrzavati i neku drugu reakciju)
 - katalizator može ubrzati samo onu reakciju koja je moguća, tj. onu koja se zbiva i sama od sebe
 - po završetku reakcije katalizator ostaje kemijski nepromijenjen
 - vrlo male količine katalizatora mogu ubrzavati neku reakciju gotovo beskonačno dugo
 - katalizator ubrzava kemijsku reakciju, ali ne utječe na kemijsku ravnotežu
 - postoje i tvari koje usporavaju kemijsku reakciju – **negativni katalizatori** ili **inhibitori**.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

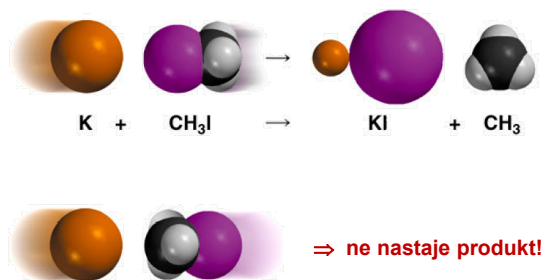
Utjecaj zračenja

- Energija aktivacije može se dovesti kemijskoj reakciji u nekim slučajevima i u obliku energije zračenja. Takve kemijske reakcije nazivaju se **fotokemijske reakcije**.
- **Energija zračenja može toliko ubrzati kemijsku reakciju da može doći do eksplozije.**
- Reakcija spajanja plinovitog vodika i klora u klorovodik je u mraku, bez prisustva svjetla, vrlo spora. Uz sunčevu ili magnezijsku svjetlost brzina reakcije toliko je velika da dolazi do **eksplozije**.

dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju

Sterički faktor

- Da bi došlo do kemijske reakcije čestice koje se sudaraju moraju biti pravilno orijentirane.



dr.sc. M. Cetina, doc.
Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju