

# Fizikalna anorganska kemija

## Seminar II

Kationi i anioni

Topljivost

## Monoatomni kationi

- u vodi solvatirani molekulama otapala

$$\Delta_{\text{solv}}H \approx [ (-60900 \cdot Z^2) / (r + 50) \text{ pm} ] \text{ kJ/mol}$$

- veliki naboj ( $Z$ ) i mali radijus ( $r$ ): kemijska veza između kationa i molekula vode, ponašaju se kao kiseline

$$\text{p}K_{\text{a}} \approx 15,14 - 88,16 [(Z^2 / r) + 0,096 (\chi_{\text{p}} - 1,50)]$$

## Monoatomni anioni

- u vodi solvatirani molekulama otapala

$$\Delta_{\text{solv}}H \approx [(- 57000 (Z^2/r))] \text{ kJ/mol}$$

- veliki naboj ( $Z$ ) i mali radijus ( $r$ ) – jake baze

$$\text{p}K_{\text{b}} \approx 29 - 1200 \text{ pm} \times (Z^2 / r)$$

**Zadatak 1.** Izračunajte entalpije hidratacija sljedećih kationa:

a)  $\text{Li}^+$  (90 pm),  $\text{Na}^+$  (116 pm),  $\text{K}^+$  (152 pm),  $\text{Rb}^+$  (166 pm)

b)  $\text{K}^+$  (152 pm),  $\text{Zn}^{2+}$  (88 pm;  $\chi_p = 1,65$ ),  $\text{Al}^{3+}$  (67 pm  $\chi_p = 1,61$ )

i objasnite opažene trendove.

**Zadatak 2.** Skicirajte predomnacijske dijagrame za kalcijev (114 pm) i aluminijev kation.

## Bazičnost oksoaniona

- raste s nabojem ( $pK_b$  pada za oko 10,2 za svaki dodatni negativni naboj)
- pada s brojem kisikovih atoma ( $pK_b$  raste za oko 5,7 za svaki dodatni kisikov atom)
- pada s porastom elektronegativnosti centralnog atoma



$$pK_b = 10 + 5,7x - 10,2y$$

**Zadatak 3.** Skicirajte predomnacijski dijagram za fosfatni anion. Koliko se puferskih otopina s različitim kiselo-baznim vrstama možete prirediti iz fosforne kiseline i natrijeve lužine? U kojem rasponu vrijednosti pH ćete u otopini imati pufer  $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$

# Predviđanje topljivosti temeljem kiselo-baznih svojstava kationa i aniona

## KATIONI

$$pK_a \approx 15,14 - 88,16 \text{ pm} \times (Z^2 / r)$$

$pK_a > 14$  nekiseli kationi

$11,5 < pK_a < 14$  slabašno kiseli

$6 < pK_a < 11,5$  slabo kiseli

$1 < pK_a < 6$  srednje kiseli

$-4 < pK_a < 1$  jako kiseli

$pK_a < -4$  vrlo jako kiseli

## ANIONI

$$pK_b = 10 + 5,7x - 10,2y$$

$pK_b > 14$  nebazni anioni

$11,5 < pK_b < 14$  slabašno bazni

$1 < pK_b < 6$  srednje bazni

$pK_b < -4$  vrlo jako bazni

## Kationi

Većina  $M^+$  - nekiseli kationi

Većina  $M^{2+}$  *s, f* - slabašno kiseli

Većina  $M^{2+}$  *d* i  $M^{3+}$  *f* - slabo kiseli

Većina  $M^{3+}$  *d* i  $M^{4+}$  *f* - srednje kiseli

Većina  $M^{4+}$  *d* - jako kiseli

Viša oksidacijska stanja – izrazito  
jako kiseli

## Anioni

$MO_2$  ili  $MO$  nebazni anioni

$M$  - slabašno bazni

$M^{-0,5}$  do  $M^{-1}$  - srednje bazni

$M^{-1}$  naviše - vrlo jako bazni

# Pravila topljivosti

ANIONS: CATIONS:	Nonbasic	Feebly basic		Moderately basic		Very strongly basic
Nonacidic	III	II A				
Feebly acidic	II B	IV C	IV A			
Weakly acidic		IV B	I			
Moderately acidic						
Strongly acidic						
Very strongly acidic						

I, III – netopljive soli

IVa – uglavnom netopljive soli

II – topljive soli

IVb – uglavnom topljive soli

IVc – netopljive soli



**Zadatak 4.** Procijenite topljivost kalijevog bromata u vodi.

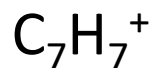
**Zadatak 5.** Procijenite topljivost magnezijevog karbonata u vodi.

**Zadatak 6.** Iz danog niza soli izdvojite one koje nisu topljive u vodi (bez računanja  $pK_a$  i  $pK_b$  vrijednosti)

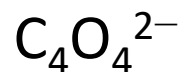


**Zadatak 7.** U laboratoriju ste upravo sintetizirali dolje navedene ione u otopini i potrebno ih je izolirati u obliku stabilnih krutina. Predložite protuione kojima biste uspješno (i relativno sigurno) obavili dani zadatak.

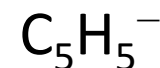
tropilni kation



skvaratni anion



ciklopendadienidni  
anion



# Entalpijski i entropijski doprinos

ANIONS:		CATIONS:				
		Nonbasic	Feebly basic		Moderately basic	Very strongly basic
Nonacidic	III $\Delta H$	II A $\Delta H$				
Feebly acidic	II B $\Delta H$	IV C	IV A			
Weakly acidic		IV B	I $\Delta S$			
Moderately acidic						
Strongly acidic						
Very strongly acidic						

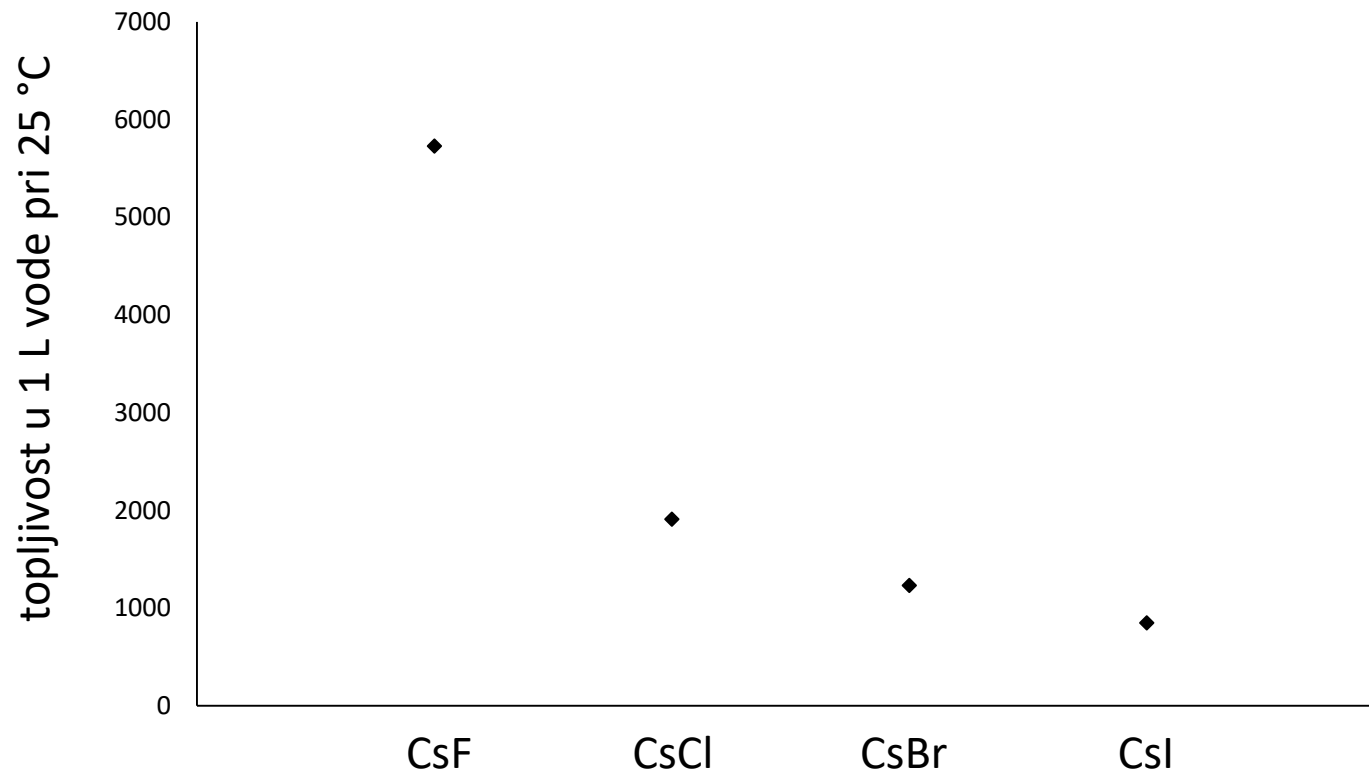
I, III – netopljive soli

II – topljive soli

IV – soli su često slabo topljive / djelomično netopljive (teško predvidivo samo temeljem kiselobaznih svojstava kationa i aniona)

**Zadatak 8.** Je li slaba topljivost aluminijeva hidroksida uvjetovana entropijskim ili entalpijskim doprinosom?

**Zadatak 9.** Objasnite topljivost cezijevih halogenida prikazanih na donjoj slici.



**Zadatak 10.** Odaberite jedan od ponuđenih iona koji odgovara navedenim tvrdnjama.



- a) Ion koji privlači najmanji broj molekula vode pri otapanju u vodi.
- b) Ion koji tvori najmanji hidratizirani ion u vodi.
- c) Ion koji najviše strukturira vodu (*electrostatic structure maker*).
- d) Ion koji destrukturira vodu (*electrostatic structure breaker*).
- e) Ion koji strukturira vodu hidrofobnim efektom (*hydrophobic structure maker*)

**Zadatak 11.** Iz danog seta iona navedite:



- a) Kation koji tvori najveći hidratizirani ion u vodi.
- b) Ion/e koji najviše strukturira/ju vodu (*electrostatic structure maker*).
- c) Ion/e koji destrukturira/ju vodu (*electrostatic structure breaker*).
- d) Kation/e koji će dati netopljivu sol s perkloratnim anionom.
- e) Kation/e koji će dati netopljivu sol sa silikatnim anionom.
- f) Napišite formule soli čija slaba topljivost u vodi je povezana s entropijskim utjecajima.
- g) Napišite formule soli koje su topljive u vodi i objasnite zašto.

**Zadatak 12.** Među solima koje mogu nastati miješanjem vodenih otopina kationa  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  i vodenih otopina aniona  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  odaberite:

- a) Sol koja će iz vodene otopine kristalizirati kao hidrat nakon isparavanja otapala.
- b) Sol u bezvodnom obliku koja je dobro sredstvo za sušenje.

**Zadatak 13.** Objasnite zašto su karbonati manjih i kiselih kationa termički nestabilniji od karbonata većih i manje kiselih kationa.

**Zadatak 14.** Predvidite i usporedite topljivost srebrovih halogenida u vodi bez korištenja konstanti topljivosti.