

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
Preddiplomski studij geološkog inženjerstva

**TOPLJIVOST SOLI**

Završni rad

Luka Radonić

G2205

Zagreb, 2023.



KLASA: 602-01/23-01/61  
URBROJ: 251-70-15-232  
U Zagrebu, 11.09.2023.

Luka Radonić, student

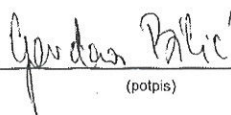
## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/61, URBROJ: 251-70-15-231 od 22.05.2023. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

### TOPLJIVOST SOLI

Za mentoricu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Izv.prof.dr.sc. Gordana Bilić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

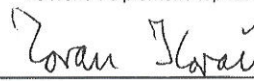
Mentorica:

  
(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Gordana Bilić

(titula, ime i prezime)

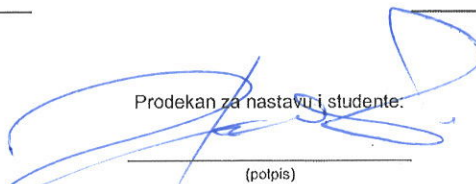
Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

  
(potpis)

Doc.dr.sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

  
(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje  
Pašić

(titula, ime i prezime)

## TOPLJIVOST SOLI

Luka Radonić

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

### Sažetak

U geološkom smislu voda na svom putu po Zemljinoj kori i kroz Zemljinu koru, od kišnice pa do mora, prolazi kroz mnoge petrografski i kemijski različite slojeve i stijene. U kontaktu s njima se zbivaju različite reakcije, voda otapa jedne, a taloži druge minerale. U ovom radu dan je pregled fizikalno-kemijskih i termodinamičkih parametra koji utječu na proces otapanja soli.

Ključne riječi: Topljivost soli, Born-haberov ciklus, slobodna Gibbsova energija  
Završni rad sadrži: 33 stranice, 2 tablica, 13 slika, 0 priloga i 21 referenca.  
Jezik izvornika: Hrvatski  
Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb  
Mentor: Dr. sc. Gordana Bilić, izvanredna profesorica RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Gordana Bilić, izvanredna profesorica RGNF  
Dr. sc. Frankica Kapor, redovita profesorica RGNF  
Dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF

## SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| <b>1. UVOD</b> .....   | 1  |
| <b>2. UTJECAJ PRIRODE OTAPALA NA TOPLJIVOST</b> .....                        | 2  |
| <b>2.1. Voda kao otapalo</b> .....   | 4  |
| <b>3. DINAMIČKA RAVNOTEŽA</b> .....  | 7  |
| <b>4. UTJECAJ TEMPERATURE NA TOPIVOST SOLI</b> .....                         | 10 |
| <b>4.1. Toplina otapanja soli</b> .....                                      | 11 |
| <b>4.1.1. Energija kristalne rešetke</b> .....                               | 12 |
| <b>4.1.2. Born-Haberov ciklus</b> .....                                      | 13 |
| <b>4.1.3. Primjer Born-Haberovog ciklusa za natrijev klorid (NaCl)</b> ..... | 14 |
| <b>4.2. Toplina hidratacije</b> .....  | 16 |
| <b>5. SLOBODNA GIBBSOVA ENERGIJA</b> .....                                   | 19 |
| <b>6. UTJECAJ ZAJEDNIČKOG IONA</b> .....                                     | 21 |
| <b>7. UTJECAJ STRANOG IONA</b> .....   | 22 |
| <b>8. PRISUTNOST KOMPLEKSIRAJUĆEG IONA</b> .....                             | 23 |
| <b>9. pH OTOPINE</b> .....   | 25 |
| <b>10. ZAKLJUČAK</b> .....   | 26 |
| <b>11. LITERATURA</b> .....  | 27 |

## POPIS SLIKA

|   |    |
|---|----|
| <b>Slika 2-1.</b> Miješanje polarnih tvari, vode i etanola (socratic.org, preuzeto 10.4.2023.).....   | 2  |
| <b>Slika 2-2.</b> Tvari različitih polarnosti, heksan i voda, međusobno se ne miješaju (socratic.org, preuzeto 10.4.2023.).....                             | 3  |
| <b>Slika 2-3.</b> Raspodjela naboja u molekuli vode. (wikipedia.org) (wikipedia.org, preuzeto 11.4.2023.).....  | 4  |
| <b>Slika 2-4.</b> Vektorsko zbrajanje dipolnog momenta molekule vode. (wikipedia.org) (wikipedia.org, preuzeto 14.4.2023.).....                             | 5  |
| <b>Slika 2-5.</b> Ion-dipolna veza na primjeru molekule vode i kristala NaCl. (chemistrytalk.org) (chemistrytalk.org, preuzeto 14.4.2023.).....             | 6  |
| <b>Slika 3-1.</b> Prikaz stupnja zasićenosti otopine. (Libretexts, University of California, preuzeto 18.4.2023).....                                       | 7  |
| <b>Slika 4-1.</b> Krivulja topljivosti ionskih spojeva u vodi (Chang, 2010.).....   | 10 |
| <b>Slika 4-2.</b> Topljivost KNO <sub>3</sub> i NaCl na 0 °C i 60 °C (Chang, 2010.).....  | 11 |
| <b>Slika 4-3.</b> Energija potrebna za stvaranje kristala iz potpuno odvojenih iona (energija rešetke). (Differencebetween, 2018, preuzeto 10.6.2023.)..... | 12 |
| <b>Slika 4-4.</b> Born-Haberov ciklus nastajanja kristala NaCl (quizlet.com, preuzeto 11.6.2023.).....  | 16 |
| <b>Slika 4-5.</b> Hidratacija Na <sup>+</sup> i Cl <sup>-</sup> iona (Differencebetween, 2018, preuzeto 11.6.2023.).....                                    | 16 |
| <b>Slika 4-6.</b> Entalpijski dijagram otapanja kalcijeva klorida u vodi. (Edutorij e-škole, preuzeto 13.6.2023.).....                                      | 17 |
| <b>Slika 4-7.</b> Entalpijski dijagram otapanja kalijeva nitrata u vodi. (Edutorij e-škole, preuzeto 13.6.2023.).....                                       | 18 |

## **POPIS TABLICA**

**Tablica 3-1.** Produkti topljivosti nekih slabo topljivih ionskih spojeva na 25° C .....8

**Tablica 4-1.** Tališta i vrelišta ionskih spojeva..... 13

## 1. UVOD

Soli su čvrste tvari koje se najčešće sastoje od kationa metala i aniona kiselinskog ostatka, vrlo su rasprostranjene u prirodi, izgrađuju zemljinu koru i nalaze se u podzemnim i površinskim vodama. Soli su topive u određenom otapalu kada energija oslobođena tijekom interakcije iona s molekulama otapala može prekinuti ionske veze u soli i međumolekulske interakcije između molekula otapala. Pri tome se ioni solvativiraju i tvore otopinu. Topljive soli u interakciji s otapalom disociraju na ione koji ih izgrađuju. Pritom se formira otopina koncentracije najmanje  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  na sobnoj temperaturi.

Prilikom otapanja soli u odgovarajućem otapalu istodobno se odvijaju dva procesa. Prvi proces je razaranje kristalne rešetke i oslobađanje iona u otopinu, za koji je potrebno uložiti određenu energiju. Ta energija naziva se energija kristalne rešetke. Prilikom drugog procesa, nastale slobodne ione soli okružuju molekule otapala i vežu se za njih, pri čemu se oslobađa energija. Taj proces se naziva solvatacija, a ukoliko je otapalo voda, hidratacija.

Energetski gledano, procesi otapanja mogu biti egzotermni i endotermni. Topljivost soli određuje se eksperimentalno, a ovisi o čimbenicima: veličini i naboju iona, kristalnoj strukturi soli i vrsti otapala. Ovi čimbenici utječu na entalpijske i entropijske promjene koje se odvijaju tijekom otapanja, te u konačnici na različitu topljivost različitih soli u određenom otapalu.

U geološkom smislu voda na svom putu po Zemljinoj kori i kroz Zemljinu koru, od kišnice pa do mora, prolazi kroz mnoge petrografski i kemijski različite slojeve i stijene. U kontaktu s njima se zbivaju različite reakcije, voda otapa jedne, a taloži druge minerale (kemijske spojeve).

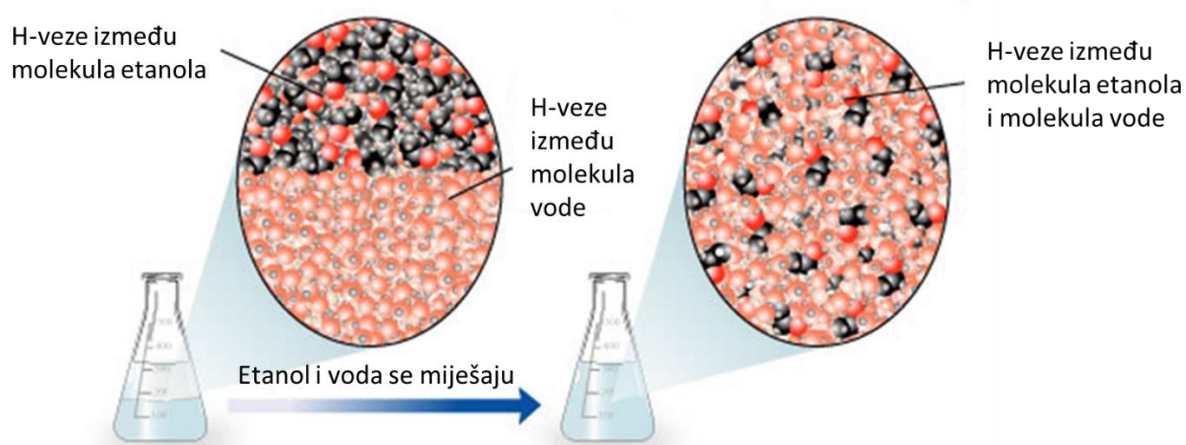
U ovom radu dan je pregled fizikalno-kemijskih i termodinamičkih parametra koji utječu na proces otapanja soli.

## 2. UTJECAJ PRIRODE OTAPALA NA TOPLJIVOST

Otapala su najčešće tekuće, iako mogu biti i plinovite ili čvrste tvari, sa sposobnošću otapanja drugih tvari pri čemu nastaje otopina. S obzirom na količinu otopljene tvari, otopina može biti nezasićena, zasićena ili prezasićena. Količina čvrste tvari koja će se otopiti u otapalu ovisi o prirodi otapala, prirodi tvari i temperaturi otopine. Kada se tvar otapa u otapalu, čestice otopljene tvari popunjavaju mjesta na kojima se uobičajeno nalaze molekule otapala, a lakoća kojom čestice otopljene tvari popunjavaju ta mjesta ovisi o relativnoj jačini interakcija između čestica otopljene tvari i otapala. Općenito, kod otapanja vrijedi pravilo da se neka tvar otapa u otapalu koje joj je kemijski slično. Ako su dvije tekućine apsolutno topljive jedna u drugoj kažemo da su mješljive (Filipović i Lipanović, 1995).

Otapala se dijele na polarna s visokom dielektričnom konstantom i nepolarna s niskom dielektričnom konstantom i jednolikim rasporedom naboja u molekuli. Tako se nepolarni spojevi otapaju u neasociranim (nepolarnim) tekućinama poput ugljik-tetraklorida ( $\text{CCl}_4$ ), benzina, benzena ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) i kloroforma ( $\text{CHCl}_3$ ), a polarni u asociranim (polarnim) tekućinama poput vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ), metanola ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) i tekućeg amonijaka ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Otapanje nepolarne tvari u polarnom otapalu i obrnuto, otapanje polarne tvari u nepolarnom otapalu rijetko se događaju jer je energijski nepovoljno, odnosno za otapanje je potrebno utrošiti veću količinu energije od ukupne količine energije koja se pri nastanku otopine oslobađa (Silbey i dr., 2005).

Na slici 2-1. prikazano je miješanje polarne tvari, etanola, s polarnom tvari, vodom.



**Slika 2-1.** Miješanje polarnih tvari, vode i etanola

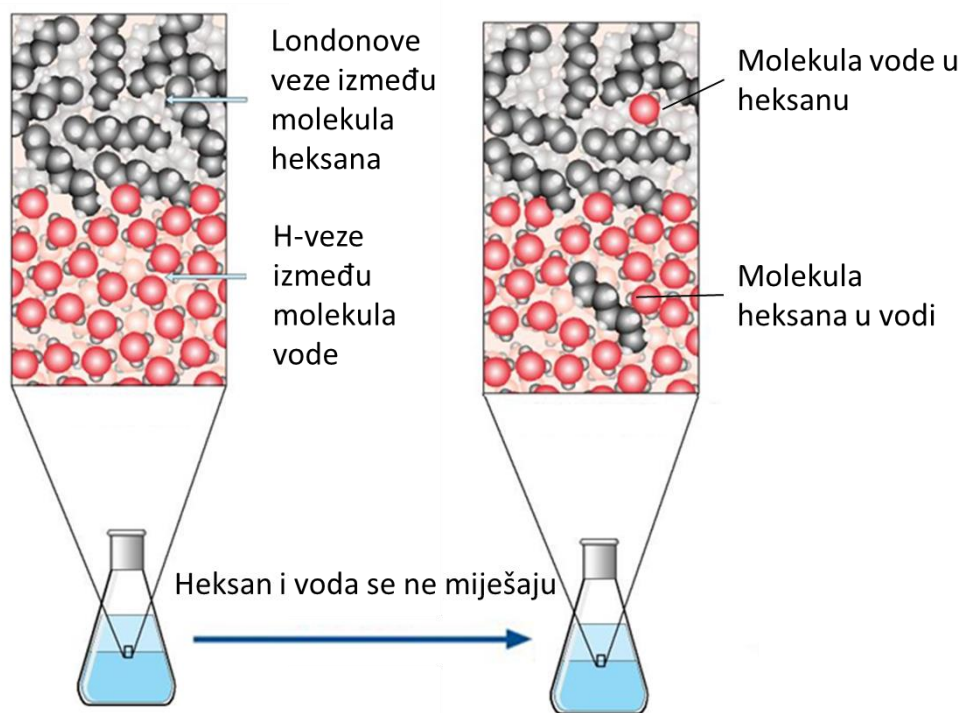
([Socratic Q & A](#))



Molekule etanola međusobno se privlače H-vezama. Molekule vode, također se međusobno privlače H-vezama. Ako se pažljivo etanol doda u vodu, mogu se pojaviti dva sloja, pri čemu je etanol zbog manje gustoće na vrhu. Na granici ta dva sloja, molekule etanola mogu se vezati H-vezom za vodu, a molekule vode mogu se vezati H-vezom za etanol. Budući da su privlačenja među molekulama slična, molekule se mogu slobodno miješati jedna s drugom. Voda i etanol se miješaju u svim omjerima. Njihovim miješanjem nastaje homogena smjesa, tj. otopina ([Socratic Q & A](#), Chang, 2010).

Na slici 2-2. prikazana je nemogućnost miješanja tvari različite prirode (različitih polarnosti).

Heksan (manje gustoće od vode) je iznad sloja vode



**Slika 2-2.** Tvari različitih polarnosti, heksan i voda, međusobno se ne miješaju.

([Socratic Q & A](#))

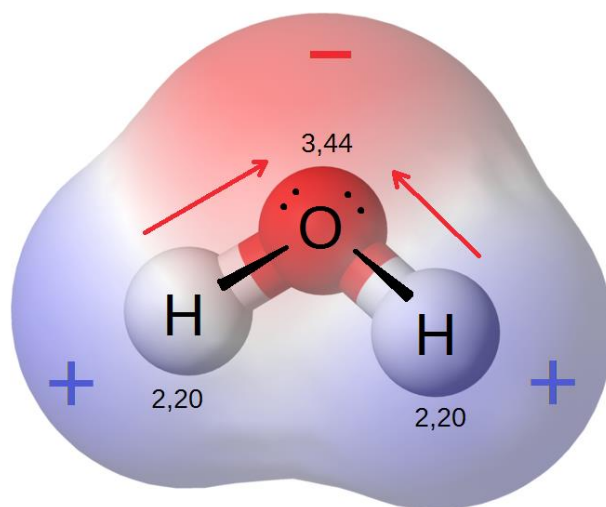
Ako se doda heksan u vodu, heksan će plutati na vrhu vodenog sloja bez vidljivog miješanja. Privlačne sile među molekulama heksana su relativno slabe Londonove disperzijske sile. Privlačne sile među molekulama vode su relativno jake H-veze. Jedine privlačne sile među molekulama heksana i vode su Londonove sile. Stoga će nekoliko molekula heksana ući u sloj vode, ali jake privlačne sile među molekulama vode sprječavaju većinu molekula heksana.

Slično tome, nekoliko će molekula vode ući u sloj heksana zbog Londonovih sila vode i heksana. Voda i heksan se ne mogu miješati, oni se ne otapaju jedno u drugome ([Socratic Q & A](#), Chang, 2010).

Slično prethodnim primjerima, ni soli kao polarni spojevi ne otapaju se u nepolarnim otapalima, ali se otapaju u polarnim. Postoje i iznimke koje dokazuju da jednostavno pravilo o topljivosti ne vrijedi uvijek. Tako je sol  $BaSO_4$  vrlo slabo topljiva u vodi jer ima veći afinitet za  $Ba^{2+}$  i  $SO_4^{2-}$  ione nego što ima s molekulama  $H_2O$  pa radije ostaje u čvrstome stanju nego da se otopi u okolnom tekućem mediju. Također, sol  $AgClO_4$  je topljiva u benzenu koji se ponaša kao slaba baza i lako stupa u interakciju sa slabom kiselinom  $AgClO_4$  ([Testbook, 2023](#)).

## 2.1 Voda kao otapalo

Voda je jedno od najčešće korištenih otapala. Kemijski je spoj s jednim kisikovim atomom negativnog parcijalnog naboja i dva atoma vodika pozitivnog parcijalnog naboja (slika 2-3).



**Slika 2-3.** Raspodjela naboja u molekuli vode. (Wikipedia)

Zbog ove neravnomjerne razdiobe električnog naboja uzrokovane neravnomjernom raspodjelom elektrona u molekuli ona ima svojstvo polarosti koje uvelike utječe na ostala svojstva vode. Također, ima visoku dielektričnu konstantu koja pri 298 K iznosi od 78,8 (Halle, 2004). Dielektrična konstanta ili relativna permitivnost preko Columbovog zakona objašnjava koliko je puta manja sila između točkastih električnih naboja (iona) ako se između njih nalazi dielektrik umjesto vakuuma:

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (2 - 1)$$

gdje su:

$\epsilon_0$  – permitivnost vakuma ,  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ,

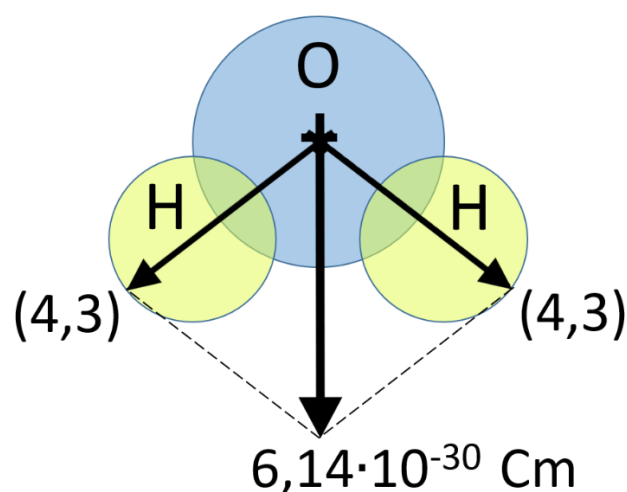
$\epsilon_r$  – relativna permitivnost tvari koja je bezdimenzijska veličina,

$e$  – naboj elektrona,  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  i

$r$  – udaljenost točkastih naboja tj. iona.

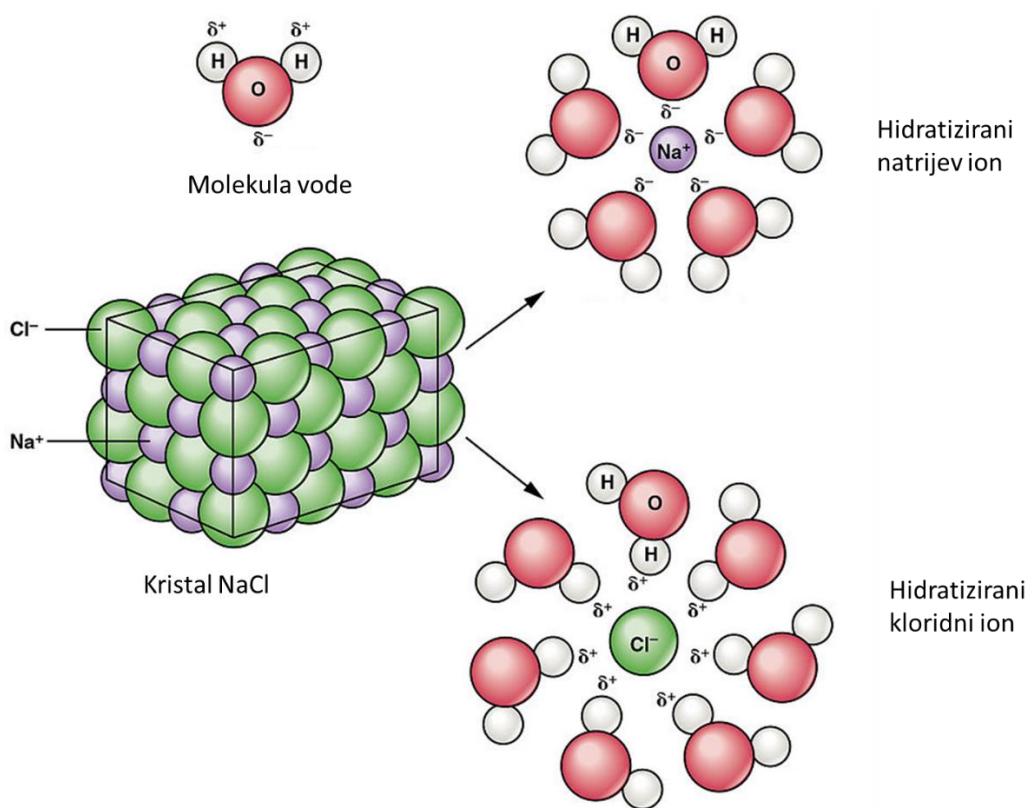
Velika vrijednost relativne permitivnosti svojstvo je polarnih tvari. Interakcije između iona u razrijeđenim vodenim otopinama slabije su (zanemarive) u usporedbi s interakcijama u vakuumu. Interakcije između iona i otapala ovise o iznosu dipolnog momenta otapala i veličini molekula otapala. Te interakcije znatnije su što je veći dipolni moment otapala i što su molekule otapala manje. To ujedno objašnjava zašto je voda dobro otapalo za soli (mala molekula s visokom dielektričnom konstantom) (Pulitika, 2017).

Voda dobro otapa polarne spojeve zbog velikog električnog dipolnog momenta ( $\mu = 6,14 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ). Električni dipolni moment je vektorska fizikalna veličina koja opisuje svojstvo čestica s razdvojenim središtima pozitivnih i negativnih električnih naboja. Električni dipolni moment neke molekule predstavlja vektorski zbroj električnih dipolnih momenata pojedinih dipola i veći je što su veći električni naboji polova i što su polovi udaljeniji (slika 2-4.) ([Enciklopedija, 2023](#)).



**Slika 2-4.** Vektorsko zbrajanje dipolnog momenta molekule vode. (Wikipedia)

Ako se u vodu stavi kristal neke soli, njegovi ioni na površini dolaze u dodir s dipolnim molekulama vode. Zbog unutarnje energije ioni osciliraju u kristalnoj rešetki oko svog ravnotežnog položaja povezani elektrostatskim silama, a nakon reakcije na površinske ione djeluje i slabo elektrostatsko polje usmjerenih dipola vode. Oko pozitivnih iona orijentirati će se molekule vode okrenute s negativnim dijelom dipola (atom kisika), a oko negativnih iona one s pozitivnim dijelom dipola (atomi vodika) (slika 2-5.). Pritom dolazi do ion-dipolne interakcije između iona i dipolne molekule vode. Taj proces vezanja nazivamo hidratacija (Filipović i Lipanović, 1995; Chang, 2010).



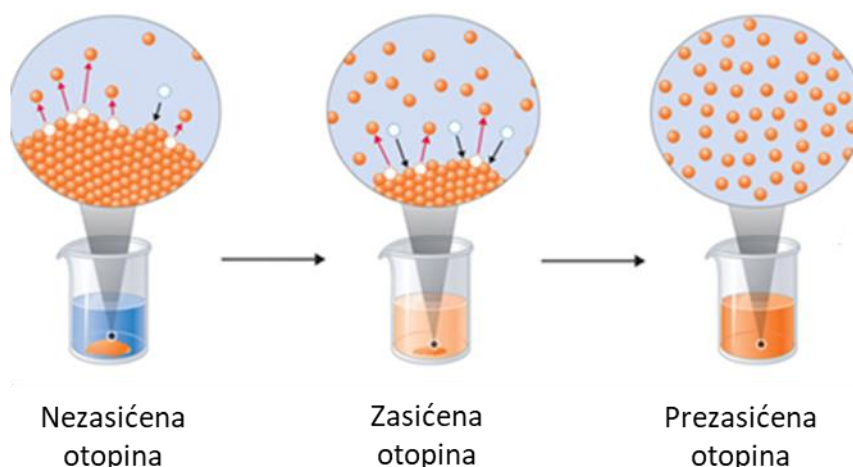
**Slika 2-5.** Ion-dipolna veza na primjeru molekule vode i kristala NaCl. (Chemistrytalk)

### 3. DINAMIČKA RAVNOTEŽA

Otapanjem kristala u odgovarajućem otapalu raste koncentracija otopljene tvari u otopini, ali također raste i vjerojatnost prijelaza iona iz otopine natrag u kristalnu rešetku. U jednom trenutku nastupiti će stanje u kojemu su obje vjerojatnosti prijelaza jednake, tj. broj iona koji su prešli iz kristalne rešetke u otopinu jednak je broju iona koji će se iz otopine vratiti u kristalnu rešetku. To stanje se naziva dinamička ravnoteža između tvari u čvrstoj i tekućoj fazi tj. otopina je zasićena otopljenom tvari.

Količina tvari koja se može otopiti ovisi i o temperaturi otapala. Koncentracija tvari u zasićenoj otopini naziva se topljivošću tvari pri danoj temperaturi, a izražava u gramima tvari koji se otapaju u 100 grama otapala (Filipović i Lipanović, 1995; Chang, 2010).

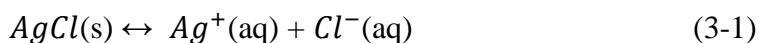
S obzirom na količinu otopljene tvari u otapalu razlikujemo nezasićene, zasićene i prezasićene otopine (slika 3-1.). Nezasićene otopine su otopine koje sadrže manje otopljene tvari nego što to odgovara topljivosti tvari pri određenoj temperaturi i postoji mogućnost otapanja dodatne količine tvari. Zasićene otopine su otopine koje se nalaze u dinamičkoj ravnoteži s neotopljenom čvrstom tvari i sadrže maksimalan broj molekula otopljene tvari koje se mogu otopiti bez taloženja pri određenoj temperaturi. Kada otopina sadrži više otopljene tvari od količine koja odgovara topljivosti te tvari pri određenoj temperaturi, otopina se smatra prezasićenom (Filipović i Lipanović, 1995; Orlović-Leko i Ljubek, 2017).



**Slika 3-1.** Prikaz stupnja zasićenosti otopine. (Libretexts, University of California)

Ravnotežno stanje otopine opisuje se konstantom ravnoteže koja se naziva produkt topljivosti soli. Produkt topljivosti je umnožak aktiviteta iona neke soli podignutih na potenciju

svog stehiometrijskog faktora u ravnotežnoj jednadžbi. Što je manja vrijednost konstante produkta topljivosti,  $K_{sp}$ , to je manja topljivost tvari. Na primjeru zasićene otopine srebrovog klorida, ravnotežno stanje prikazano je:



Čvrsti AgCl prilikom otapanja u vodi disocira na ione  $Ag^+$  i  $Cl^-$ . Za heterogene reakcije koncentracija čvrste tvari je konstantna pa se piše konstanta ravnoteže koja ujedno predstavlja konstantu produkta topljivosti za otapanje AgCl:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \quad (3-2)$$

gdje su:

$K_{sp}$  – konstanta produkta topljivosti,

$[Ag^+]$  – ravnotežna koncentracija srebrovog iona,

$[Cl^-]$  – ravnotežna koncentracija kloridnog iona.

U tablic 3-1. su prikazani produkti topljivosti nekih ionskih spojeva pri 25 °C. Vrijednost  $K_{sp}$  označava topljivost ionskog spoja - što je manja vrijednost, to je spoj manje topiv u vodi. Međutim, kod korištenja vrijednosti  $K_{sp}$  za usporedbu topljivosti, odabiru se spojevi sličnih formula, kao što su AgCl i ZnS, ili CaF<sub>2</sub> i Fe(OH)<sub>2</sub> (Chang, 2010).

**Tablica 3-1.** Produkti topljivosti nekih slabo topljivih ionskih spojeva na 25° C

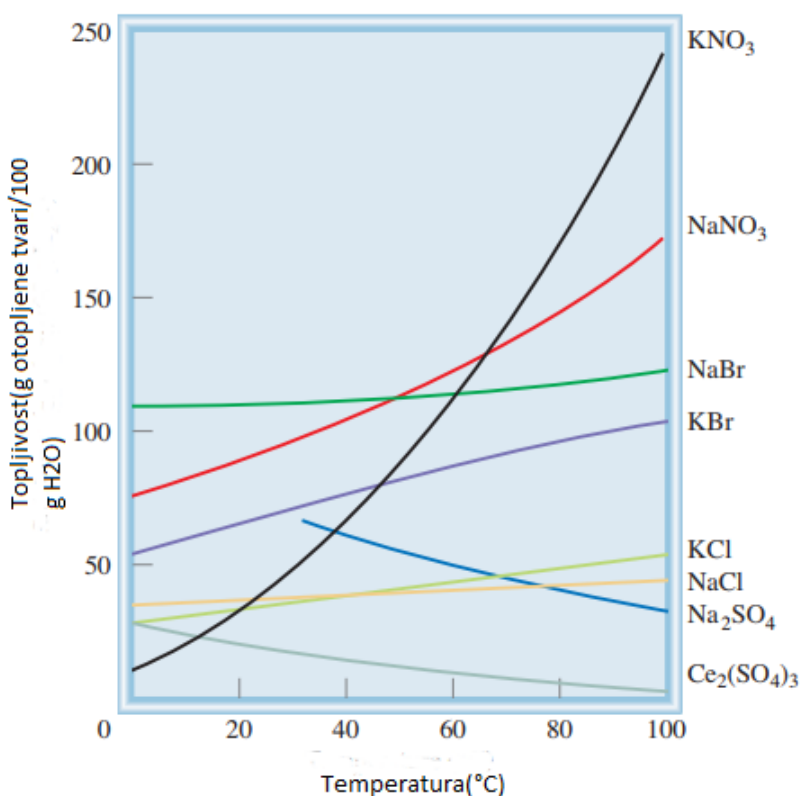
| Ionski spoj                                 | $K_{sp}$              | Ionski spoj                            | $K_{sp}$              |
|---|-----------------------|--|-----------------------|
| Aluminijev hidroksid [Al(OH) <sub>3</sub> ] | $1,8 \times 10^{-33}$ | Olovo(II) kromat (PbCrO <sub>4</sub> ) | $2,0 \times 10^{-14}$ |
| Barijev karbonat (BaCO <sub>3</sub> )       | $8,1 \times 10^{-9}$  | Olovo(II) fluorid (PbF <sub>2</sub> )  | $4,1 \times 10^{-8}$  |

|  |                       |   |                       |
|--|-----------------------|---|-----------------------|
| Barijev fluorid ( $\text{BaF}_2$ )                   | $1,7 \times 10^{-6}$  | Olovo(II) jodid ( $\text{PbI}_2$ )                | $1,4 \times 10^{-8}$  |
| Barijev sulfat ( $\text{BaSO}_4$ )                   | $1,1 \times 10^{-10}$ | Olovo(II) sulfid ( $\text{PbS}$ )                 | $3,4 \times 10^{-28}$ |
| Bizmutov sulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )          | $1,6 \times 10^{-72}$ | Magnezijev karbonat ( $\text{MgCO}_3$ )           | $4,0 \times 10^{-5}$  |
| Kadmijev sulfid ( $\text{CdS}$ )                     | $8,0 \times 10^{-28}$ | Magnezijev hidroksid [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] | $1,2 \times 10^{-11}$ |
| Kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )                | $8,7 \times 10^{-9}$  | Mangan(II) sulfid ( $\text{MnS}$ )                | $3,0 \times 10^{-14}$ |
| Kalcijev fluorid ( $\text{CaF}_2$ )                  | $4,0 \times 10^{-11}$ | Živa(I) klorid ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )       | $3,5 \times 10^{-18}$ |
| Kalcijev hidroksid [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]      | $8,0 \times 10^{-6}$  | Živa(II) sulfid ( $\text{HgS}$ )                  | $4,0 \times 10^{-54}$ |
| Kalcijev fosfat [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]     | $1,2 \times 10^{-26}$ | Nikal(II) sulfid ( $\text{NiS}$ )                 | $1,4 \times 10^{-24}$ |
| Krom(III) hidroksid [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ]     | $3,0 \times 10^{-29}$ | Srebrov bromid ( $\text{AgBr}$ )                  | $7,7 \times 10^{-13}$ |
| Kobalt(II) sulfid ( $\text{CoS}$ )                   | $4,0 \times 10^{-21}$ | Srebrov karbonat ( $\text{AgCO}_3$ )              | $8,1 \times 10^{-12}$ |
| Bakar(I) bromid ( $\text{CuBr}$ )                    | $4,2 \times 10^{-8}$  | Srebrov klorid ( $\text{AgCl}$ )                  | $1,6 \times 10^{-10}$ |
| Bakar(I) jodid ( $\text{CuI}$ )                      | $5,1 \times 10^{-12}$ | Srebrov jodid ( $\text{AgI}$ )                    | $8,3 \times 10^{-17}$ |
| Bakar(II) hidroksid [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ]     | $2,2 \times 10^{-20}$ | Srebrov sulfat ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )       | $1,4 \times 10^{-5}$  |
| Bakar(II) sulfid ( $\text{CuS}$ )                    | $6,0 \times 10^{-37}$ | Srebrov sulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )          | $6,0 \times 10^{-51}$ |
| Željezo(II) hidroksid [ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ]   | $1,6 \times 10^{-14}$ | Stroncijev karbonat ( $\text{SrCO}_3$ )           | $1,6 \times 10^{-9}$  |
| Željezo (III) hidroksid [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] | $1,1 \times 10^{-36}$ | Stroncijev sulfat ( $\text{SrSO}_4$ )             | $3,8 \times 10^{-7}$  |
| Željezo(II) sulfid ( $\text{FeS}$ )                  | $6,0 \times 10^{-19}$ | Kositar(II) sulfid ( $\text{SnS}$ )               | $1,0 \times 10^{-26}$ |
| Olovo(II) karbonat ( $\text{PbCO}_3$ )               | $3,3 \times 10^{-14}$ | Cinkov hidroksid [ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ]     | $1,8 \times 10^{-14}$ |
| Olovo(II) klorid ( $\text{PbCl}_2$ )                 | $2,4 \times 10^{-4}$  | Cinkov sulfid ( $\text{ZnS}$ )                    | $3,0 \times 10^{-23}$ |

Uz topljivost razlikuje se i molarna topljivost koja predstavlja broj molova otopljene tvari u jednoj litri zasićene otopine (mol/L). Obje vrijednosti koriste se za laboratorijsko određivanje konstante produkta topljivosti (Silbey i dr., 2005; Chang, 2010).

#### 4. UTJECAJ TEMPERATURE NA TOPIVOST SOLI

Topljivost neke čvrste tvari u određenom otapalu ovisi o temperaturi i može rasti ili padati s porastom temperature. U većini, ali ne u svim slučajevima, topljivost krute tvari raste s porastom temperature. Ovisnost topljivosti o temperaturi nije u potpunosti jasna što je vidljivo na primjerima otapanja  $CaCl_2$  i  $NH_4NO_3$ . Topljivost obje tvari raste s porastom temperature, iako je proces otapanja  $CaCl_2$  egzoterman, a proces otapanja  $NH_4NO_3$  endoterman. Zbog navedenog, utjecaj temperature na topljivost tvari određuje se eksperimentalno. Promjena topljivosti s promjenom temperature grafički se prikazuje krivuljom topljivosti. Na slici 4-1. prikazane su krivulje topljivosti nekih ionskih spojeva u vodi (Chang, 2010).



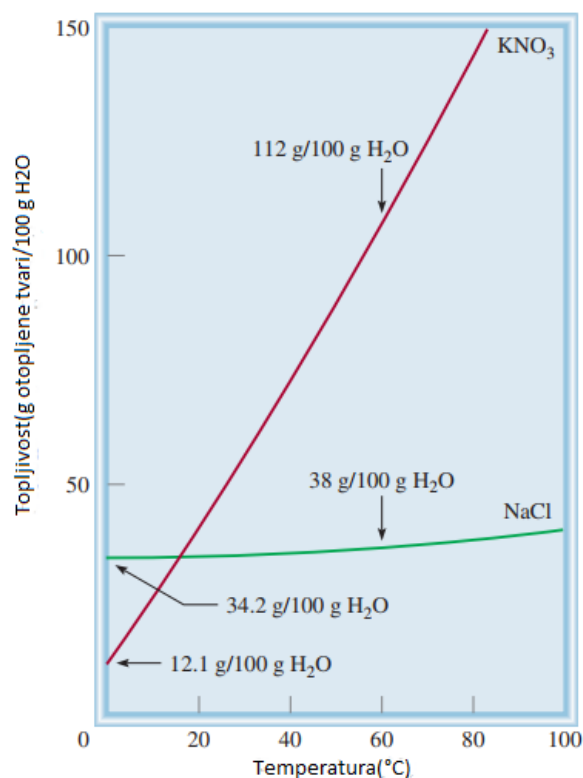
Slika 4-1. Krivulja topljivosti ionskih spojeva u vodi (Chang, 2010.).

Iz krivulja topljivosti očitava se koncentracija zasićene otopine pri određenoj temperaturi i masa čvrste tvari koja kristalizira iz otopine određene koncentracije i temperature.

Ovisnost topljivosti krutine o temperaturi znatno varira s obzirom na vrstu soli. Na primjer, topljivost  $NaNO_3$  naglo raste s porastom temperature dok se kod  $NaCl$  vrlo malo mijenja. Razlika u topljivosti različitih komponenata u smjesi omogućuje izdvajanje čistih tvari iz smjesa što se naziva frakcijska kristalizacija. Ovo svojstvo se primjenjuje za pročišćavanje



kao i za dobivanje nekih soli. Na primjer, uzorak od 90 g  $KNO_3$  kontaminiran je s 10 g  $NaCl$ . Da bi se izdvojio čisti  $KNO_3$ , smjesa soli se otapa u 100 ml vode na 60 °C i nastala otopina potom se hladi do 0 °C. Na toj temperaturi topljivost  $KNO_3$  u 100 g vode je 12,1 g, a na 60 °C 90 g (slika 4-1.), znači da 78 g  $KNO_3$  kristalizira iz otopine dok  $NaCl$  u potpunosti ostaje otopljen jer mu se topljivost nije promijenila s promjenom temperature. Na ovaj način se izdvaja 90 %  $KNO_3$  u čistom obliku, a kristali iz otopine izdvajaju se pomoću filtracije (Chang, 2010).



**Slika 4-2.** Topljivost  $KNO_3$  i  $NaCl$  na 0 °C i 60 °C (Chang, 2010.).

Metoda ima najveću učinkovitost za soli koje imaju strmu krivulju topljivosti, odnosno za soli čija je topljivost znatno veća pri visokim temperaturama, te u slučaju male količine nečistoća. (Atkins, 2006; Chang, 2010)

#### 4.1. Toplina otapanja soli

Toplina otapanja je proces koji podrazumijeva oslobađanje ili vezanje topline prilikom otapanja krutine, pri čemu temperatura otopine raste odnosno pada. Otapanjem čvrstih tvari razara se kristalna rešetka tvari za što je potrebno uložiti energiju koja se naziva entalpija

kristalne rešetke. Ako se toplina prilikom otapanja oslobađa, proces je egzoterman, smanjuje se entalpija sustava, odnosno promjena entalpije,  $\Delta H$ , ima negativan predznak. Ako se otapanjem tvari toplina veže, proces je endoterman i promjena entalpije,  $\Delta H$ , je pozitivnog predznaka (Filipović-Lipanović, 1995).

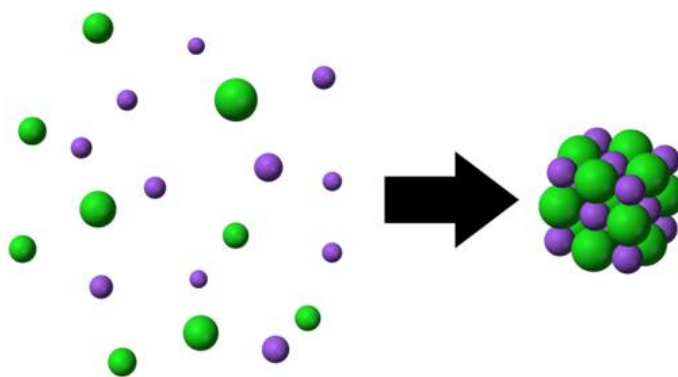
Proces otapanja natrijevog klorida u vodi može se prikazati jednadžbom:



Otapanjem 1 mola kristaliziranog natrijevog klorida u tzv. beskonačnom razrjeđenju tj. velikoj količini vode, veže se količina topline u iznosu od 4,2 kJ/mol. Pri otapanju kristala soli u vodi zbiva se razaranje kristalne rešetke i hidratacija kationa i aniona koji su se oslobodili razaranjem kristalne rešetke (Filipović-Lipanović, 1995).

#### 4.1.1. Energija kristalne rešetke

Kristalna rešetka je pravilan trodimenzijski raspored periodički ponavljanih strukturnih jedinica koje grade kristal i daju mu karakterističan oblik i svojstva. U krutini, ioni suprotnog naboja se elektrostatski privlače, a istog naboja elektrostatski odbijaju. Energija kristalne rešetke je mjera energije sadržane u kristalnoj rešetki spoja koja se oslobađa kada se mol rešetke formira iz beskonačno udaljenih iona, tj. energija koja je potrebna za formiranje kristala iz potpuno odvojenih iona (Mullin, 2001; Chang, 2010).



**Slika 4-3.** Energija potrebna za stvaranje kristala iz potpuno odvojenih iona (energija rešetke). (Differencebetween, 2018)

Energija kristalne rešetke koristi se za tumačenje stabilnosti ionskih čvrstih tvari. Kristalna struktura omogućuje svakom ionu interakciju s više iona suprotnog naboja, što uzrokuje vrlo povoljnu promjenu entalpije sustava budući da se prilikom interakcije suprotno

nabijenih iona oslobađa velika količina energije. Snažne elektrostatske interakcije uzrokuju visoka tališta i vrelišta ionskih krutina. U nekim slučajevima su toliko visoka da se razgrađuju prije nego što dosegnu talište ili vrelište (tablica 4-1) (Chang, 2010).

**Tablica 4-1.** Tališta i vrelišta ionskih spojeva

| Spoj                    | Energija rešetke (kJ/mol) | Talište (°C)                                |
|-------------------------|---------------------------|---|
| LiF                     | 1017                      | 845   |
| LiCl                    | 828                       | 610   |
| LiBr                    | 787                       | 550   |
| LiI                     | 732                       | 450   |
| NaCl                    | 788                       | 801   |
| NaBr                    | 736                       | 750   |
| NaI                     | 686                       | 662   |
| KCl                     | 699                       | 772   |
| KBr                     | 689                       | 735   |
| KI                      | 632                       | 680   |
| <b>MgCl<sub>2</sub></b> | 2527                      | 714   |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>  | 2570                      | Sub (Na <sub>2</sub> O sublimira na 1275°C) |
| MgO                     | 3890                      | 2800  |

Proces stvaranja kemijskih veza je egzotermna kemijska reakcija prilikom koje se oslobađa energija. Energiju kristalne rešetke je gotovo nemoguće odrediti eksperimentalno, pa je izvedena teorijski prema jednadžbi:

$$\Delta U = \Delta H - p \Delta V \quad (4-2)$$

gdje su:  $\Delta U$  je molarna energija rešetke,  $\Delta H$  molarna entalpija rešetke,  $\Delta V$  promjena volumena po molu, a  $p$  je vanjski tlak. Energija kristalne rešetke, također se može definirati kao rad koji se mora izvršiti u suprotnom smjeru od smjera djelovanja vanjskog tlaka. (Chang, 2010)

#### 4.1.2. Born-Haberov ciklus

Za izračun energije kristalne rešetke primjenjuju se Born-Haberovi kružni procesi. Ova metoda temelji se na termodinamičkom principu, *Hessovom zakonu*, koji govori da prilikom prijelaza nekog kemijskog sustava iz jednog stanja u drugo ukupna oslobođena (ili apsorbirana) energija ne ovisi o putu reakcije. Ukupna energija kristalne rešetke uključuje energije (entalpije) svih procesa koji se odvijaju prilikom formiranja kristala iz elemenata, a to su:

energija ionizacije, elektronski afinitet, energija disocijacije i energija sublimacije (Chang, 2010; Generalić, 2022).

- *Energija ionizacije* je najmanja količina energije potrebna da se ukloni elektron iz izoliranog atoma, iona ili molekule.
- *Elektronski afinitet* je energija koja se oslobađa ili veže kada se elektron doda neutralnom atomu ili ionu.
- *Energija disocijacije* je energija potrebna za rastavljanje nekog spoja na ione. Proces je uvijek endoterman, što znači da podrazumijeva unos energije.
- *Energija sublimacije* je energija potrebna da izazove prijelaz tvari iz krutog u plinovito agregatno stanje, bez prijelaza u tekuću među-fazu (Cheetam-Day, 1992.).

Izvedena jednadžba za energiju kristalne rešetke preko Born-Haberovog ciklusa glasi (Pulitika, 2017, Generalić, 2011):

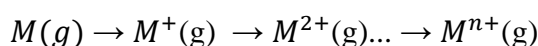
$$\Delta_f H^o = \Delta_a H^o + \Delta_d H^o + \sum \Delta_{ie} H^o + \Delta_{ea} H^o - \Delta_{le} H^o \quad (4-3)$$

gdje su:

$\Delta_a H^o$  – entalpija atomizacije metala,

$\Delta_d H^o$  – entalpija disocijacije,

$\sum \Delta_{ie} H^o$  – suma entalpija stvaranja viševalentnih metalnih kationa za proces:



$\Delta_{ea} H^o$  – entalpija stvaranja iona,

$\Delta_f H^o$  – standardna entalpija stvaranja,

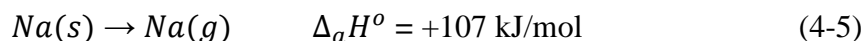
$\Delta_{le} H^o$  – entalpija kristalne rešetke

#### 4.1.3. Primjer Born-Haberovog ciklusa za natrijev klorid (NaCl)

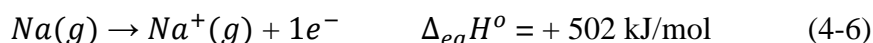
Toplina stvaranja natrijevog klorida ( $\Delta_f H^o$ ) iz metalnog natrija i plinovitog klora može se odrediti eksperimentalno:



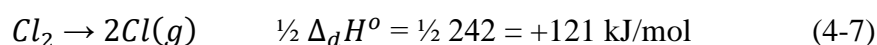
Čvrsti atom natrija sublimira u plinoviti atom apsorbanjem toplinske energije (energija sublimacije):



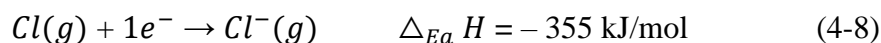
Plinoviti atom natrija apsorpira energiju ionizacije kako bi oslobodio jedan elektron i formirao plinoviti natrijev ion:



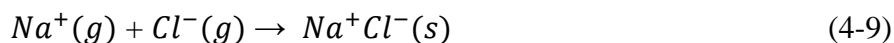
Molekula klora se raspada na dva pojedinačna atoma od kojih svaki apsorpira polovicu energije veze molekule klora.



Atom klora prihvaća elektron i formira kloridni ion te oslobađa energiju koja je ekvivalentna elektronskom afinitetu.



Plinoviti natrijev ion i plinoviti kloridni ion spajaju se u kristal natrijevog klorida i oslobađaju energiju ekvivalentnu energiji rešetke, slika 4-4.

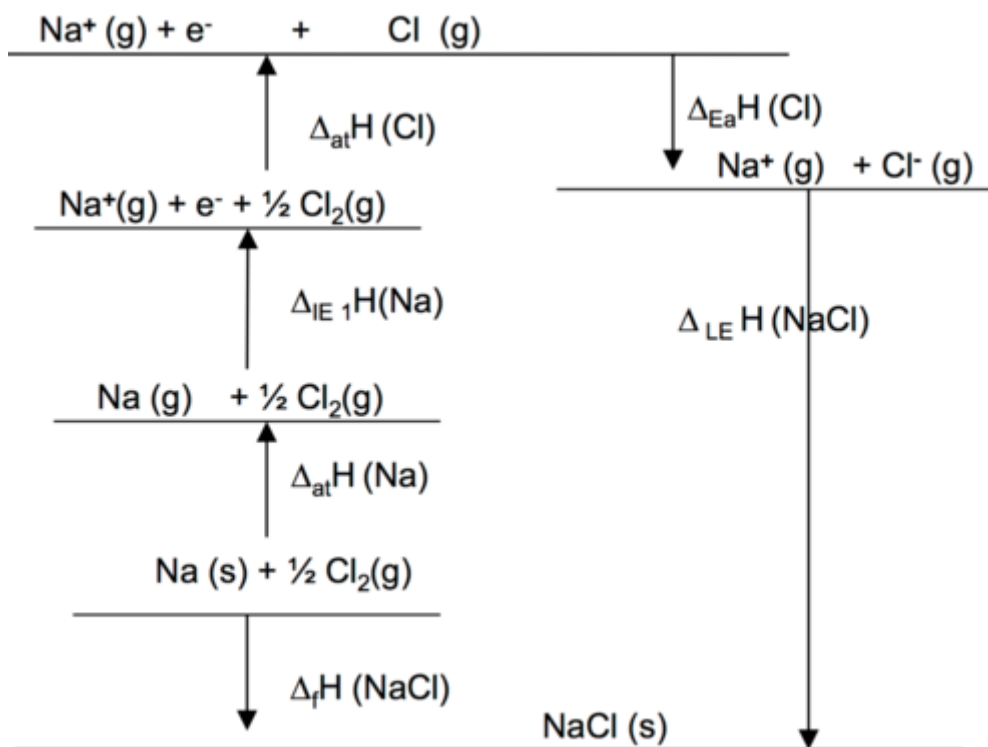


Energija kristalne rešetke:

$$\Delta_{le} H^o = \Delta_f H^o - (\Delta_a H^o + \sum \Delta_{ea} H^o + \frac{1}{2} \Delta_d H^o + \Delta_{Ea} H) \quad (4-10)$$

$$\Delta_{le} H = (- 411 - 107 - 502 - 121 + 355) \text{ kJ/mol}$$

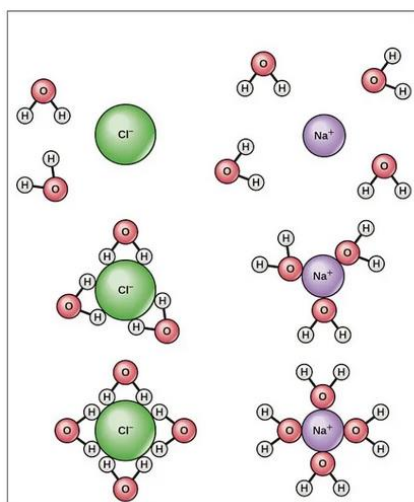
$$\Delta_{le} H = - 786 \text{ kJ/mol}$$



Slika 4-4. Born-Haberov ciklus nastajanja kristala NaCl (Quizlet)

## 4.2. Toplina hidratacije

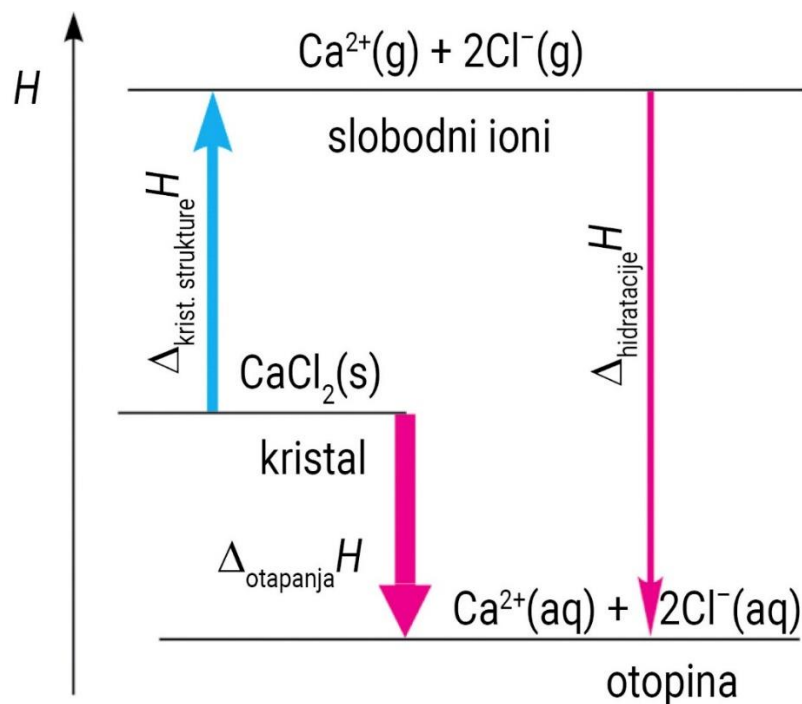
Kao što je u poglavlju 2.1. navedeno, hidratacija je proces vezanja molekula vode na ione, slika 4-5. Otapanjem soli u vodi oslobađaju se anioni i kationi, a hidratacija ionskog spoja uključuje ion – dipolne interakcije.



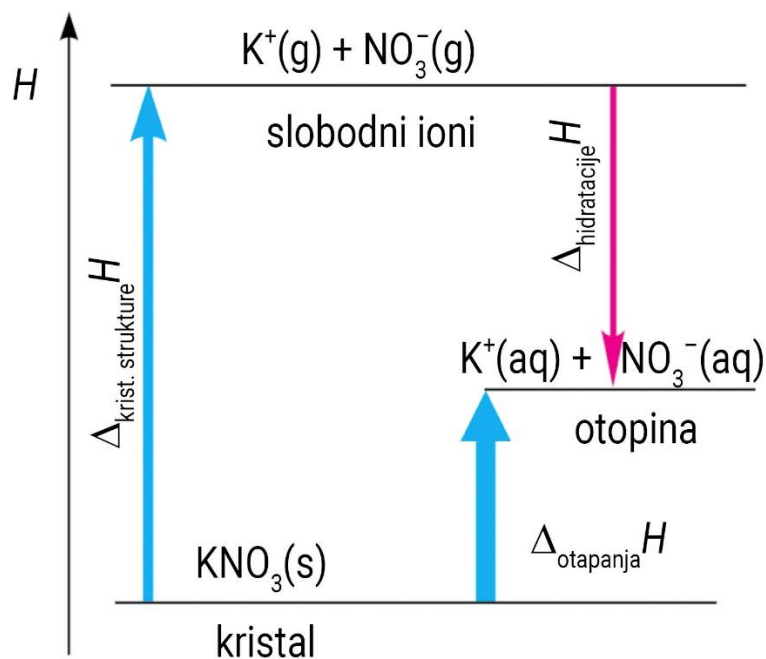
Slika 4-5. Hidratacija  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona (Differencebetween, 2018)

Općenito, proces u kojemu molekule otapala okružuju čestice otopljenih tvari naziva se solvatacija, a kada je otapalo voda govori se o hidrataciji. Iznos energije hidratacije ovisi o veličini iona i to tako da opada s porastom veličine iona. Što je ion veći, gustoća elektronskog oblaka se smanjuje, a time se smanjuju ion-dipolne interakcije što rezultira smanjenom energijom hidratacije (Filipović i Lipanović, 1995; Chang, 2010).

Kako se hidratacijom iona vežu slobodne molekule  $H_2O$  smanjuje se sadržaj topline molekula  $H_2O$  tj. u procesu hidratacije oslobađa se toplina koja se naziva toplina hidratacije (entalpija hidratacije,  $\Delta H_{hid}$ ). Oslobođena toplina je veća što je ion jače hidratiziran (solvatiziran), tj. što je čestica otopljene tvari okružena s većim brojem molekula vode (otapala). Promjena entalpije otapanja ovisi o odnosu entalpije kristalne rešetke,  $\Delta H_{kr}$  ( $\Delta_{le}H^\circ$ ), i entalpije solvatacije (hidratacije)  $\Delta H_{ot}$ , zbog čega otapanje neke tvari može biti endoterman ili egzoterman proces kao što prikazuju slika 4-6. i slika 4-7.



**Slika 4-6.** Entalpijski dijagram otapanja kalcijeva klorida u vodi. (Edutorij e-škole)



**Slika 4-7.** Entalpijski dijagram otapanja kalijeva nitrata u vodi. (Edutorij e-škole)

Toplina otapanja može se promatrati kroz Le Chatelierov princip koji kaže, ako se sustavu koji se nalazi u ravnoteži promijeni neko od intenzivnih svojstava (temperatura, tlak, koncentracija) sustav će reagirati na način da se vrati u prvobitno (ravnotežno) stanje. U slučaju otapanja može se promatrati utjecaj porasta temperature na topljivost soli. Ako se sustavu u ravnoteži povisi temperatura (dovođenjem topline), sustav će reagirati na način da dovedenu toplinu troši (na razaranje kristalne rešetke) i tako snizi temperaturu, odnosno uspostavi prvobitno ravnotežno stanje (Filipović i Lipanović, 1995; Chang, 2010; Orlović-Leko i Ljubek, 2017).



## 5. SLOBODNA GIBBSOVA ENERGIJA

Gibbsova slobodna energija ( $G$ ) ili slobodna energija termodinamička je funkcija kojom se izražava spontanost reakcije. Opisuje oslobođenu ili apsorbiranu energiju u nekom povratnom (reverzibilnom) procesu koji se odvija pri stalnoj temperaturi,  $T$ , i tlaku,  $p$ . Definirana je kao entalpija,  $H$ , umanjena za umnožak entropije,  $S$ , i termodinamičke temperature,  $T$ . (Chang, 2010):

$$G = H - TS \quad (5-1)$$

Standardna slobodna energija reakcije ( $\Delta G_{re}^{\circ}$ ) je promjena slobodne energije za reakciju koja se događa u uvjetima standardnog stanja, odnosno kada reaktanti u svom standardnom stanju prelaze u produkte u standardnom stanju. Za kemijsku reakciju prelaska reaktanata  $A$  i  $B$  u produkte  $C$  i  $D$  (Chang, 2010):



standardna promjena slobodne energije definira se kao:

$$\Delta G_{re}^{\circ} = \sum_n \Delta G_f^{\circ}(\text{produkti}) - \sum_m \Delta G_f^{\circ}(\text{reaktanti}) \quad (5-3)$$

gdje su:

$\Delta G_f^{\circ}$  - standardna slobodna energija nastajanja spoja, odnosno promjena slobodne energije koja se događa kada 1 mol spoja nastaje iz svojih elemenata u njihovim standardnim stanjima,

$m, n$  - stehiometrijski koeficijenti.

Kako bi se predvidio predznak promjene slobodne energije,  $\Delta G$ , potrebno je znati iznose i predznake promjene entalpije,  $\Delta H$ , i promjene entropije,  $\Delta S$ . Negativna  $\Delta H$  (egzotermna reakcija) i pozitivna  $\Delta S$  (reakcija koja rezultira povećanjem mikrostanja u sustavu) teže stvaranju negativnog  $\Delta G$ , međutim potrebno je uzeti u obzir i temperaturu budući da može utjecati na smjer spontane reakcije. Postoje četiri moguća ishoda ovog odnosa (Chang, 2010):

1. Ako su i promjena entalpije,  $\Delta H$ , i promjena entropije,  $\Delta S$ , pozitivni, tada će promjena slobodne energije,  $\Delta G$ , biti negativna samo kada je,  $T\Delta S$ , veći od promjene entalpije,  $\Delta H$ . Ovaj uvjet je ispunjen kada je temperatura,  $T$ , visoka.

2. Ako je promjena entalpije,  $\Delta H$ , pozitivna, a promjena entropije,  $\Delta S$ , negativna, promjena slobodne energije,  $\Delta G$ , će uvijek biti pozitivna, bez obzira na temperaturu.
3. Ako je promjena entalpije,  $\Delta H$ , negativna, a promjena entropije,  $\Delta S$ , pozitivna, tada će promjena slobodne energije,  $\Delta G$ , uvijek biti negativna bez obzira na temperaturu.
4. Ako je promjena entalpije,  $\Delta H$ , negativna i promjena entropije,  $\Delta S$ , negativna, tada će promjena slobodne energije,  $\Delta G$ , biti negativna samo kada je umnožak  $T\Delta S$  manjeg iznosa od promjene entalpije,  $\Delta H$ . Ovaj uvjet je ispunjen kada termodinamička temperatura,  $T$ , poprima niske vrijednosti.

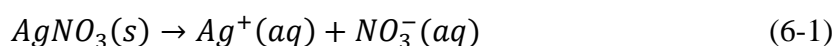
Kada ion prelazi iz kristala (stanja većeg stupnja uređenosti) u otopinu (stanje manjeg stupnja uređenosti), proces otapanja je spontan i  $\Delta G$  se smanjuje. U stanju dinamičke ravnoteže promjena slobodne entalpije sistema,  $\Delta G$ , jednaka je 0. Ravnotežno stanje reakcije otapanja/kristalizacije natrijevog klorida u vodi možemo prikazati jednadžbom (Filipović-Lipanović, 1995):



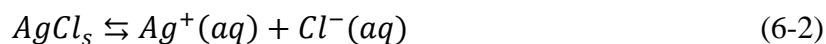
Spontano će se odvijati proces otapanja ili kristalizacije kod kojeg je promjena Gibbsove energije,  $\Delta G < 0$ .

## 6. UTJECAJ ZAJEDNIČKOG IONA

Na proces otapanja može utjecati prisutnost tzv. zajedničkog iona. Produkt topljivosti,  $K_{sp}$ , je konstanta ravnoteže i taloženje ionskog spoja iz otopine događa se kada umnožak ravnotežnih aktiviteta dignutih na potenciju stehiometrijskih koeficijenata premaši vrijednost produkta topljivosti,  $K_{sp}$ , za tu tvar. U otopini koja sadrži dvije otopljene tvari, koje dijele zajednički ion, npr.  $AgCl$  i  $AgNO_3$ , uz disocijaciju  $AgCl$ , događa se i disocijacija  $AgNO_3$ , koja također doprinosi ukupnoj koncentraciji uobičajenih iona srebra u otopini (Chang, 2010):



Ravnoteža topljivosti  $AgCl$ :



Ako se  $AgNO_3$  doda zasićenoj otopini  $AgCl$ , povećanje  $[Ag^+]$  će učiniti ionski produkt većim od produkta topljivosti:

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > K_{sp} \quad (6-3)$$

Da bi se ponovno uspostavila ravnoteža, dio  $AgCl$  će se istaložiti iz otopine, kao što i *Le Chatelierovo načelo* predviđa, sve dok ionski produkt ponovno ne bude jednak  $K_{sp}$ . Dodavanje tvari koja ima isti ion kao već otopljena tvar (dodavanje zajedničkog iona) smanjuje topljivost soli u otopini (Chang, 2010).

## 7. UTJECAJ STRANOG IONA

Utjecaj stranog iona obično ima suprotan učinak na topljivost od utjecaja zajedničkog iona. Teško topljiva sol biti će topljivija u otopini koja ne sadrži jednake ione. Iako su koncentracije iona u ravnoteži s teško topljivom krutinom tako niske da su jednake aktivitetima, prisutnost drugih iona u koncentracijama oko  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  ili većim može značajno smanjiti aktivitete u produktu topljivosti. Na taj način topljivosti su veće od predviđenih na temelju jednostavnih ravnotežnih izračuna. Svi ioni u otopini, osim što posjeduju čvrsto vezane molekule vode, teže privući suprotno nabijene ione oko sebe. Stvaraju atmosferu protu-iona, a ti protu-ionski parovi na određenoj udaljenosti djeluju gotovo električki neutralni što sprječava međusobne interakcije (Chang, 2010; Orlović-Leko i Ljubek, 2017).

Utjecaj stranog iona na topljivost soli može se vidjeti na primjeru promjene topljivosti AgCl dodavanjem soli NaNO<sub>3</sub> u otopinu. Produkt topljivosti AgCl definiran preko aktiviteta prikazuje jednadžba:

$$K_{sp} = a(\text{Ag}^+) \times a(\text{Cl}^-) \quad (7-1)$$

$$a(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \cdot \gamma(\text{Ag}^+) \quad (7-2)$$

$$a(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] \cdot \gamma(\text{Cl}^-) \quad (7-3)$$

gdje su:

$a(\text{Ag}^+)$  i  $a(\text{Cl}^-)$  – aktiviteti srebrovog i kloridnog iona u prisutnosti NaNO<sub>3</sub>,

$\gamma$  – odgovarajući koeficijenti aktiviteta za ione koji u odsustvu NaNO<sub>3</sub> iznose 1,

$[\text{Ag}^+]$  i  $[\text{Cl}^-]$  – ravnotežne koncentracije srebrovih i kloridnih iona.

Topljivost AgCl tada iznosi:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = 1.33 \times 10^{-5} \quad (7-4)$$

U prisutnosti NaNO<sub>3</sub> koeficijenti aktiviteta odstupaju od vrijednosti 1, što rezultira porastom molarne topljivosti inače slabo topljive soli srebrovog klorida, AgCl:

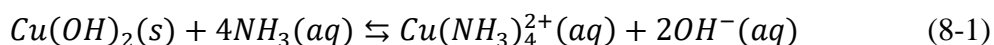
$$[Ag^+] = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{\sqrt{\gamma(Ag^+)\gamma(Cl^-)}} \quad (7-5)$$

## 8. PRISUTNOST KOMPLEKSIRAJUĆEG IONA

Prisutnost kompleksirajućeg iona u otopini utječe na topljivost soli. Kompleksirajući ili složeni ion sadrži središnji metalni kation kojeg okružuju tj. koji je vezan na jednu ili više molekula ili iona. Molekule ili ioni koji okružuju središnji metalni ion nazivaju se ligandi. Jednostavni ligandi uključuju amonijak, vodu i kloridne ione. Kompleksirajući ioni se formiraju kao rezultat Lewisove kiselo-bazne reakcije u kojoj se metalni kation spaja s Lewisovom bazom (Chang, 2010; Orlović-Leko i Ljubek, 2017).

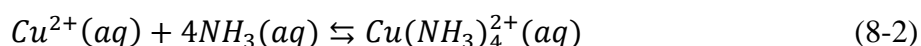
Prijelazni metali učinkovito djeluju kao Lewisove kiseline u reakcijama s mnogim molekulama ili ionima koji mogu služiti kao donori elektrona ili kao Lewisove baze. To im omogućuje posebna tendencija stvaranja kompleksnih iona jer imaju nepopunjene d podljuske (Chang, 2010).

Primjer stvaranja kompleksnog iona može se vidjeti na primjeru nastajanja  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  kada se talogu  $Cu(OH)_2$  doda  $NH_3$  u suvišku. Plavi talog se otapa zbog stvaranja kompleksnog iona  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ :



Dakle, stvaranjem kompleksnog iona  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  povećava se topljivost  $Cu(OH)_2$ . Općenito, kemijska ravnoteža je postignuta kada je brzina polazne reakcije jednaka brzini povratne reakcije i može se opisati pomoću konstante ravnoteže,  $K_f$ , za stvaranje kompleksnog iona iz njegovog središnjeg iona i vezanih liganda. Što je veća vrijednost konstante kemijske ravnoteže, to je kompleksni ion stabilniji (Filipović i Lipanović, 1995; Chang, 2010).

Formiranje  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  iona izražavamo kao:



Za koji je konstanta ravnoteže:

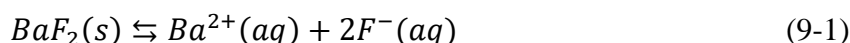
$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5.0 \times 10^{13} \quad (8-3)$$

U ovom slučaju konstanta ravnoteže,  $K_f$ , je velika i ukazuje da je složeni ion prilično stabilan u otopini i odgovoran za vrlo nisku koncentraciju bakrovih (II) iona u ravnoteži (Chang, 2010).

## 9. pH OTOPINE

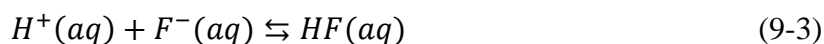
Topivost mnogih spojeva jako ovisi o pH vrijednosti otopine. Na primjer, anion u mnogim teško topljivim solima je konjugirana baza slabe kiseline koja u otopini može primiti protone. Također, topljivost jednostavnih spojeva kao što su oksidi i sulfidi, oba jake baze, često ovisi o pH vrijednosti.

Na koji način pH vrijednost utječe na topljivost soli koje sadrže bazični anion može se vidjeti na primjeru topljivosti  $BaF_2$  (Chang, 2010):



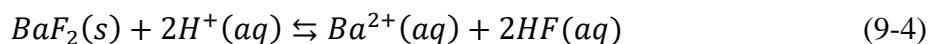
$$K_{sp} = [Ba^{2+}][F^{-}]^2 \quad (9-2)$$

U kiselom mediju, visoka koncentracija  $H^+$  iona,  $[H^+]$ , pomiče ravnotežu slijeva na desno:



Kako se koncentracija  $[F^{-}]$  smanjuje, koncentracija  $[Ba^{2+}]$  mora rasti da bi se održao uvjet ravnoteže i zato se otapa veća količina  $BaF_2$  (Chang, 2010).

Sumarni proces otapanja i utjecaj niske pH vrijednosti na topljivost  $BaF_2$  prikazuje jednadžba:



## 10. ZAKLJUČAK

Primjeri kemijskih procesa otapanja i taloženja soli, osim u svakodnevnom životu, vidljivi su kroz različite prirodne i geološke formacije, poput špilja, koje nastaju procesima otapanja i taloženja različitih minerala i stijena. Također, kemijski sastav i svojstva rudnih ležišta mogu se tumačiti otapanjem i taloženjem različitih kemijskih spojeva.

Zbog velike sposobnosti otapanja, u prirodi ne postoji kemijski čista voda. Veliku količinu otopljenih tvari sadrže površinske i podzemne vode jer se u njima otapaju čvrste tvari iz Zemljine kore kroz čije slojeve voda prodire. Najviše otopljenih tvari nalazi se u morskoj vodi. U prirodi također nailazimo na izvore vode bogate mineralnim tvarima zbog čega se nazivaju mineralne vode, a mogu biti i ljekovite. S obzirom na količinu otopljenih tvari u vodi postoje tvrde i meke vode.

Radi boljeg razumijevanja sastava i svojstava različitih voda u prirodi, kao i geoloških formacija važno je razumijevanje procesa otapanja kao i utjecaj fizikalno-kemijskih, termodinamičkih i vanjskih čimbenika na proces otapanja što je kroz primjer topljivosti soli prikazano u ovom radu.



## 11. LITERATURA

ATKINS, P., DE PAULA, J. 2006. *Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed. New York: W. H. Freeman and Company.

CHANG, R. 2010. *Chemistry*. 10<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill.

FILIPOVIĆ, I., LIPANOVIĆ, S. 1995. *Opća i anorganska kemija - I. i II. dio*. Zagreb: Školska knjiga.

GENERALIĆ, E. 2011. *Englesko-hrvatski kemijski rječnik i glosar*. URL: <http://glossary.periodni.com>

HALLE, R. 2004. *Kemizam i obradba vode*. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

JENKIS, H. D. B. 2005. *Thermodynamics of the relationship between lattice energy and lattice enthalpy*. Journal of chemical education, 82(6), 950-952.

MULLIN, J. W. 2001. *Crystallization*, 4<sup>th</sup> ed. Oxford: Butterworth–Heinemman.

ORLOVIĆ-LEKO I LJUBEK 2017. *Interna skripta*

PULITIKA, A. 2017. *Termodinamika otapanja soli*. Završni rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

PETRUCCI, R. H., HARWOOD, W.S., HERRING, G. F., MADURA, J. D. 2007. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. 9<sup>th</sup> ed. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall.

SILBEY, R. J., ALBERTY, R. A., BAWENDY, M. G. 2005. *Physical Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons.

### Web izvori:

1. DIFFERENCE BETWEEN. 2018. *Difference Between Lattice Energy and Hydration Energy*. URL: <https://www.differencebetween.com/difference-between-lattice-energy-and-vs-hydration-energy/>
2. LIBRETEXTS, UNIVERSITY OF CALIFORNIA. *Limitations of the K<sub>sp</sub> concept*. URL: [https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_California\\_Davis/UCD\\_Chem\\_002](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002)

- [B/UCD Chem 2B/Text/Unit III%3A Chemical Equilibria/17%3A Solubility and Complex-Ion Equilibria/17.4%3A Limitations of the Ksp Concept](#)
- EDUTORIJ E-ŠKOLE. *Kemija*. URL: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/86f1fc06-2ff6-4615-ad1b-dbaa72f50497/kemija-2/m02/j02/index.html>
  - PRIRODOSLOVNA GIMNAZIJA. *Energetske promjene pri otapanju soli*. URL: [http://www.rudarska.hr/wp-content/uploads/2018/02/Vje%C5%BEba\\_11\\_Energetske\\_promjene\\_pri\\_otapanju\\_soli\\_Ovisnost\\_topljivosti\\_o\\_temperaturi..pdf](http://www.rudarska.hr/wp-content/uploads/2018/02/Vje%C5%BEba_11_Energetske_promjene_pri_otapanju_soli_Ovisnost_topljivosti_o_temperaturi..pdf)
  - COLLEGEDUNIA. 2023. *Born-haber cycle concept, equation and application*. URL: <https://collegedunia.com/exams/born-haber-cycle-concept-equation-and-application-chemistry-articleid-2039>
  - ENCIKLOPEDIJA. 2023. *Električni dipolni moment*. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=69751>
  - KEMIJSKI RJEČNIK. *Born-haberov kružni proces*. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Born-Haberov+kru%C5%BEni+proces>
  - SOCRATIC Q & A. Chemistry. URL: <https://socratic.org/chemistry/intermolecular-bonding/polarity-of-bonds>
  - TESTBOOK. 2023. *Reason for significantly high solubility*. URL: <https://testbook.com/question-answer/the-reason-for-the-significantly-high-solubility>

#### Izvori slika:

- Chang R. (2010.): Chemistry 10th edition
- <https://www.differencebetween.com/difference-between-lattice-energy-and-vs-hydration-energy/> (datum pristupa: 10.6.2023.)
- <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/86f1fc06-2ff6-4615-ad1b-dbaa72f50497/kemija-2/m02/j02/index.html> (datum pristupa: 13.6.2023.)
- <https://chemistrytalk.org/ion-dipole-forces-explained/> (datum pristupa: 14.4.2023.)
- <https://quizlet.com/gb/550698229/36-energy-changes-for-solids-and-solutions-flash-cards/> (datum pristupa: 11.6.2023.)
- <https://socratic.org/questions/explain-i-pentane-is-distilled-off-first-when-a-liquid-mixture-containing-pentan> (datum pristupa: 10.4.2023.)

7. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry) (datum pristupa: [18.4.2023.](#))