

HEMIJSKA RAVNOTEŽA U HOMOGENOM SISTEMU

Hemijske reakcije ne teku uvijek do kraja (to jest do stanja da na kraju reakcije imamo samo produkte reakcije)

Hemijske reakcije koje teku do kraja su **nepovratne hem. reakcije**

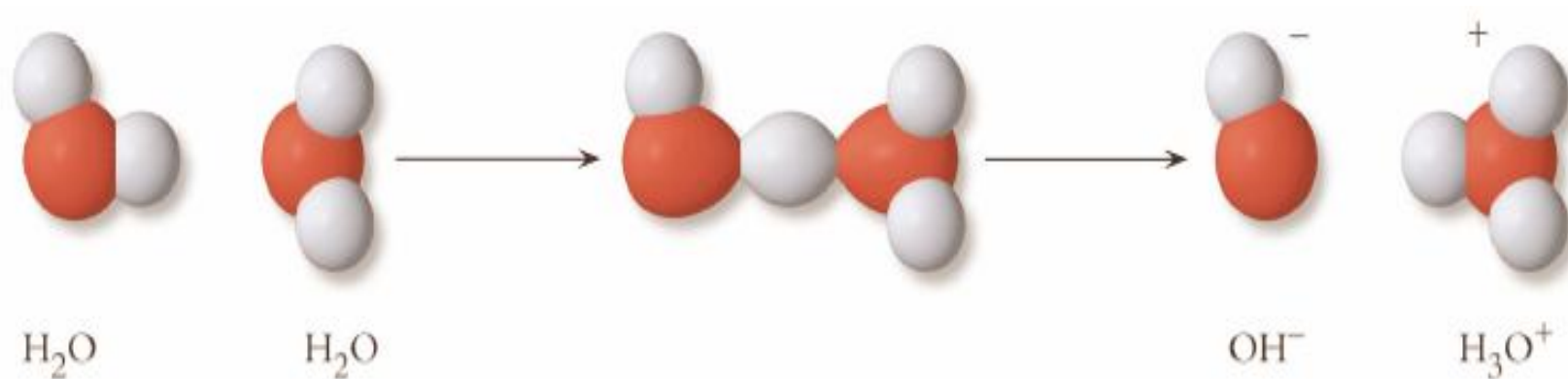
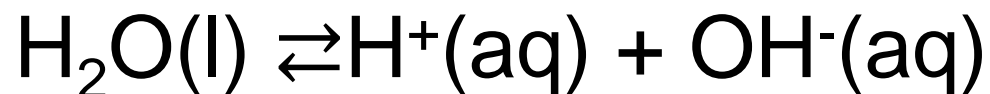
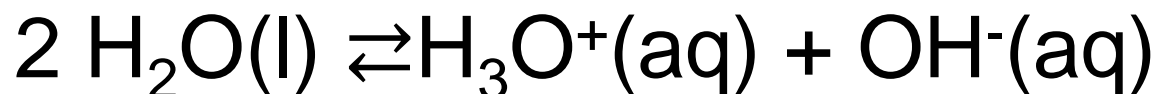
Hemijske reakcije koje ne teku do kraja su **povratne ili reverzibilne hem. reakcije**

Između elektrolita u rastvoru - reakcije međusobne izmjene

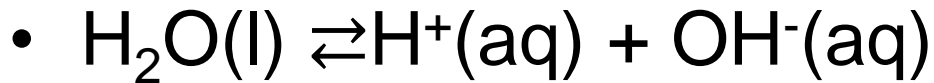
- povratne reakcije pri kojima se pod izvjesnim uslovima uspostavlja ravnotežno stanje.
- konačne reakcije ako se gradi jedan od sl. proizvoda:
 - slabo disosovana supstanca,
 - prakticno nerastvorna supstanca i
 - lako isparljivo jedinjenje.

Autojonizacija vode

- voda je veoma slab elektrolit i u veoma maloj mjeri disosuje prema jednačini:



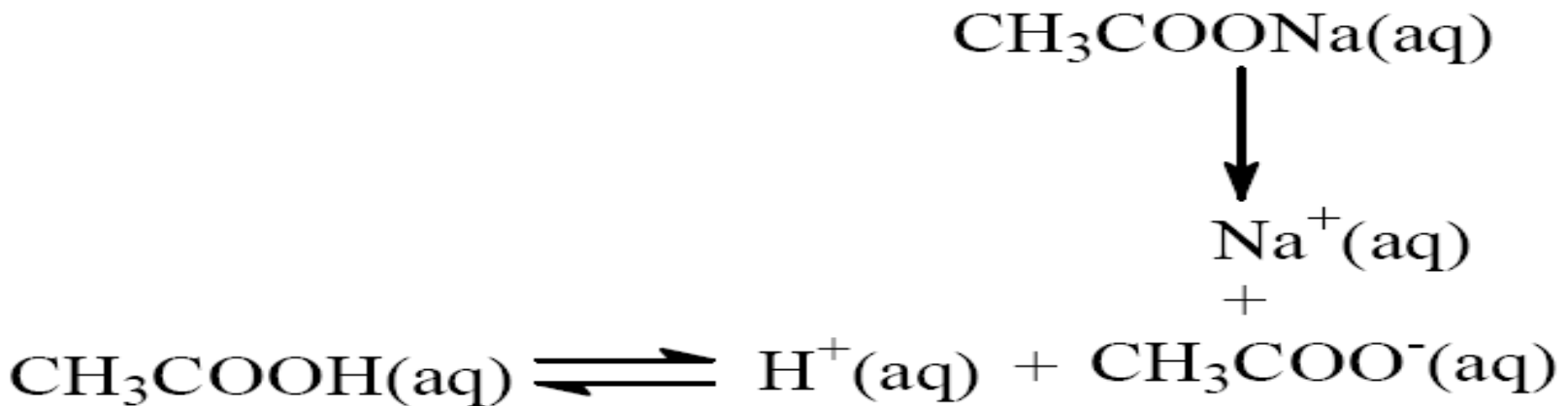
Jonski proizvod vode



$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

- U razblaženim vodenim rastvorima koncentracija vode ostaje praktično konstantna tako da slijedi:
- $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$ (25 °C)
- Jonski proizvod vode je **proizvod koncentracija vodonikovih i hidroksidnih jona u vodenim rastvorima i konstantna je vrijednost na konstantnoj temperaturi.**

Puferi - Izračunavanje pH



Ravnoteže u acetatnom puferskom sistemu

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_k}{C_s}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_k}{C_s}$$

- ***Ravnoteže u vodenim rastvorima elektrolita***
- **ravnoteže u rastvorima *kiselina i baza (soli)***
- **ravnoteže u rastvorima *kompleksa***
- **ravnoteže između *čvrste supstance (taloga) i jona u rastvoru (proizvod rastvorljivosti)***
- ***redoks - ravnoteže***

kovalentna jedinjenja, **MA**



- *rastvorljivost kovalentnih jedinjenja* u vodi zavisi od *polarnosti molekula*, i *hemijske reakcije sa molekulima vode H₂O*
- **K_c** - *formalna konstanta jonizacije*
- Ako je $c < 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $K_c < 10^{-2}$ (kod sl. elektrol)
- Ako je $K_c > 10^{-2}$, $c < 0,001 \text{ mol/dm}^3$ (kod jakih el.)

$$K_c = \frac{c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{MA})}$$

- **K_a** - *Standardna konstanta jonizacije*

$$K_a^0 = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$$

- $a = \gamma c$

I *Ravnoteže u vodenim rastvorima kiselina*

- a) jake kiseline
- b) slabe kiseline

K_a ; α ,

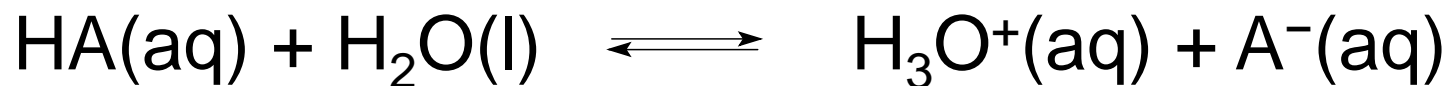
* **Ravnoteže u vodenim rastvorima**

- monoprottonih (jednobaznih) kiselina
- poliprottonih (više baznih) kiselina

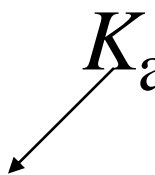
* **Izračunavanje pH u vodenim rastvorima:**

- 1) jakih kiselina
- 2) slabih kiselina

- ravnoteža u rastvoru neke monoprotonske kiseline opisana je konstantom disocijacije:



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

 a – od engl. acid

- što je kiselina jača → veća je vrijednost K_a

– konstante disocijacije nekih monoprotonskih kiselina, pri 25 °C

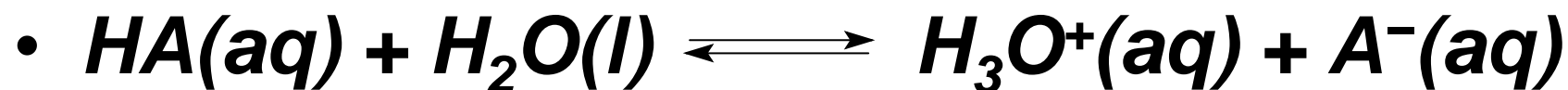
Naziv kiseline	Jednačina disocijacije	K_a / mol dm⁻³
cijanidna kiselina	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
cijanska kiselina	$\text{HOCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCN}^-$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
nitritna kiselina	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
fluorovodična kiselina	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
hipobromasta kiselina	$\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
hipohlorasta kiselina	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
hlorasta kiselina	$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

– konstante disocijacije nekih poliprotonskih kiselina, pri 25 °C:

Naziv kiseline	Jednačina disocijacije	$K_a / \text{mol dm}^{-3}$
fosfitna (fosforasta) kiselina	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^-$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
fosfatna (fosforna) kiselina	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Sulfitna (sumporasta) kiselina	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$
Sulfatna (sumporna) kiselina	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	(jako dis.)
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Karbonatna (ugljena) kiselina	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$

→ sledeći stepen disocijacije – slabija disocijacija nego u prethodnom

– neka (neodr.) monoprotionska kiselina ionizuje po modelu:



→ što je ravnoteža ove reakcije više pomaknuta u smjeru proizvoda → kiselina je jača

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

– orientaciona podjele kiselina prema jačini, a u vezi s vrijednostima K_a :

vrlo jake: $K_a \approx 10^3 - 10^9$

jake: $10^{-2} < K_a < 10^3$

slabe: $10^{-7} < K_a < 10^{-2}$

vrlo slabe: $K_a < 10^{-7}$

ili

jake: $K_a > 1$ (najčešće u upotrebi: HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HCl)

slabe: $K_a < 1$ (najčešće u upotrebi: H_3PO_4 , HF , H_2S , H_3BO_3)

ili:

jake, srednje jake i slabe

veza strukture i jačine kiselina

1.) kovalentni hidridi H_nA

–slabija kovalentna veza $H - A \rightarrow$ jača kiselina

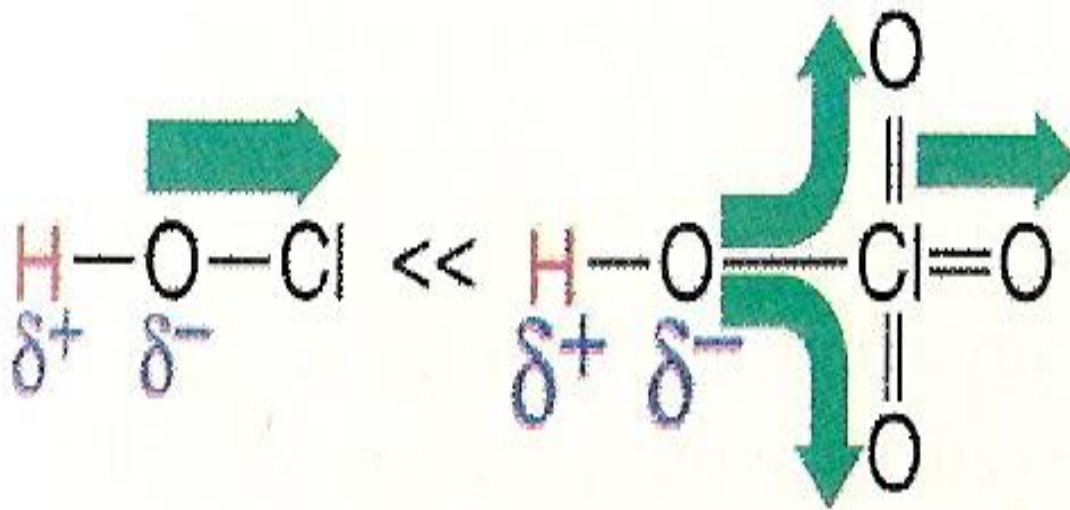
	HF	HCl	HBr	HI
energija veze H–X (kJ mol^{-1})	566	431	366	299
redosled jačine kiselina	HF << HCl < HBr < HI			

– HF – slaba kiselina \rightarrow zbog vodoničnih veza

2) oksokiseline

- visoka **polarnost O — H veze** je jedan od uzroka kiselosti protona u OH grupi
- različita polarnost O — H veze u različitim kiselinama → razlika u jačini tih kiselina
- u seriji oksokiselina istog centralnog atoma nemetala – jačina kiselina raste s porastom broja kiseonikovih atoma, npr:





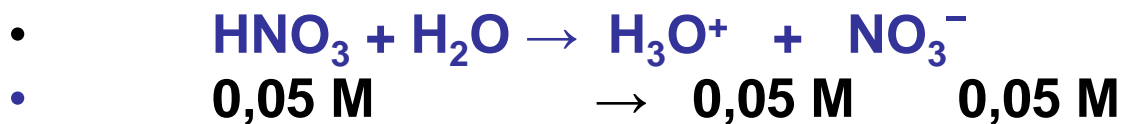
→ **veći broj atoma kiseonika** na centralnom atomu nemetala → **veća polarnost O — H veze** → **jača kiselina**

	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
$K_a / \text{mol dm}^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	≈ 1	$> 10^7$

a) Izračunavanje $[H_3O^+]$ u vodenim rastvor. *jakih kiselina*

- $[H_3O^+] = ?$ $[OH^-] = ?$ **0,050 M HNO₃**
-
-
-
-

(M = mol/dm³)

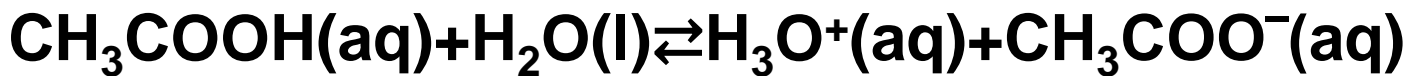


- $$[H_3O^+] = [NO_3^-] = 0,05 \text{ M}$$

- $$[H_3O^+] = c(HA) \times \alpha$$
- $$\alpha = 1; \quad [H_3O^+] = c(HA)$$

b) Izračunavanje Ka u vodenim rastvor. *slabih kiselina*

- $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$: $\alpha = 1,3\%$



- **98,7 %** **1,3 %**
- **nedisosovano** **disosovano**

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K = \frac{0,0013^2}{0,0987}$$

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K = 1,7 \times 10^{-5}$$

Izračunavanje K_a iz stepena joniz. (α)

$K_a = ?$ $c = 0,01 \text{ M CH}_3\text{COOH}$, $\alpha = 4,2 \%$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{jon.}} = 0,042 \cdot 0,01 \text{ M} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- 0,01 M
- $-4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- -----
- $9,58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$K_a = \frac{\left(4,2 \cdot 10^{-4}\right) \left(4,2 \cdot 10^{-4}\right)}{9,58 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

- $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (\text{mol/dm}^3)$

Jonizacija polibaznih (poliprotonskih) kiselin



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots \dots K_{an}$$

1.) Hidroksidi metala

– jačina hidroksida metala kao Areniusovih baza – zavisi od karaktera veze M–OH:

→ što je veća razlika elektronegativnosti između M i O
→ disocijacija je lakša → hidroksid je u vodenom rastvoru više disociran

– među hidroksidima – jake baze:

LiOH

NaOH

KOH

RbOH

CsOH

Ca(OH)₂

Sr(OH)₂

Ba(OH)₂

– hidroksidi ostalih metala (kako glavnih grupa tako i prelaznih metala) – slabo se rastvaraju u vodi → slabe baze

– **HIDROKSIDI** – hem. jedinjenja, npr.:

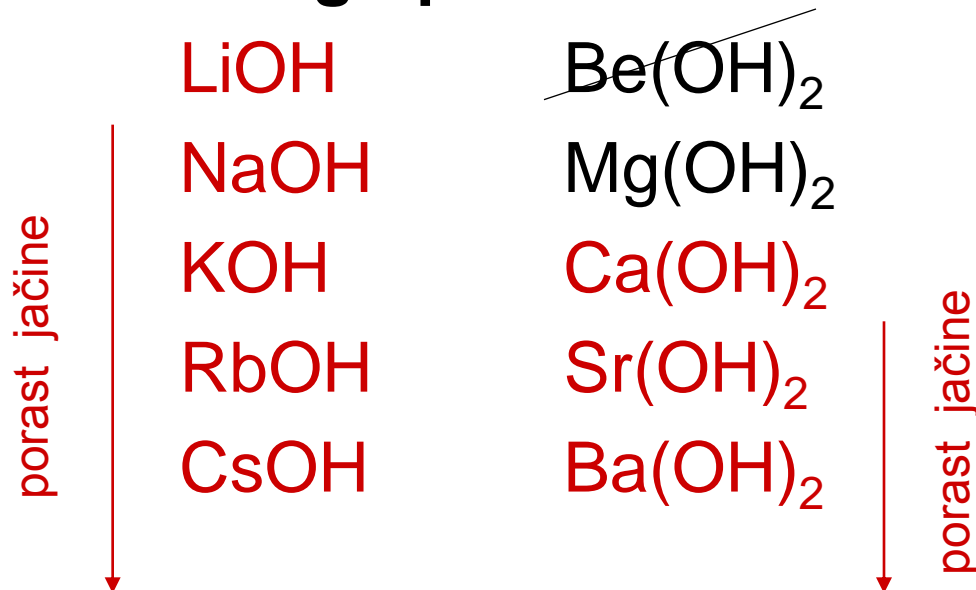
NaOH(s) – natrijum hidroksid

$\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ – kalcijum hidroksid

Zn(OH)_2 – cink(II) hidroksid, itd. ...

– **BAZE** – vodeni rastvori hidroksida koji se rastvaraju u vodi

– dakle, jake baze mogu praviti:



– ostali hidroksidi – teško rastvorljivi u vodi



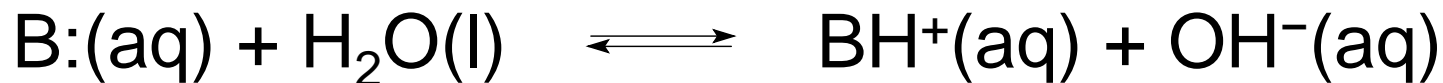
– ravnoteža u takvim sistemima opisuje se *konstantom proizvoda rastvorljivosti* (K_S , K_{SO} , nekad K_{SP}) hidroksida:

$$K_S = [\text{M}^{n+}] \cdot [\text{OH}^-]^n$$

– neki primjeri (25 °C):

hidroksidi	K_{SO}
Al(OH)_3	$5 \cdot 10^{-33} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$
Fe(OH)_2	$1,8 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$
Fe(OH)_3	$6 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$
Ni(OH)_2	$1,6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$

– ravnoteža u rastvoru neke Brønstedove baze (npr. NH_3) opisana je konstantom disocijacije, K_b :



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

– konstante ionizacije nekih baza, pri 25 °C

Naziv baze	Jednačina disocijacije	$K_b / \text{mol dm}^{-3}$
anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,6 \cdot 10^{-10}$
hidrazin	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$	$9,8 \cdot 10^{-7}$
hidroksilamin	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
dietilamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
metilamin	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
piridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Reakcije neutralizacije

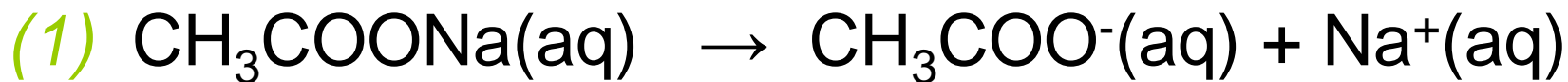
- -toplota jonizacije slabe kiseline (baze)
- -toplota neutralizacije (oslobodena sjedinjavanjem hemijskih ekvivalenata bilo koje jake kiseline s jakom bazom - 57,5 kJ/mol)
- $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.
- Ako se vrši neutral sl. kis sa jakom bazom ili sl. baze sa jakom kiselinom toplota neutralizacije imace drugu vrijednost.
- Ako se pri njihovoj disoc trosi toplota, konacni toplotni efekat ce biti manji od 57,5 kJ/mol i obrnuto.
- Pr $NaOH + HCN \rightarrow NaCN + H_2O$ (11, 57kJ/mol)
- Jer $HCN = H^+ + CN^-$ / (potrebno je 45,2 kJ/mol)

Rastvori soli

Hidroliza (protoliza) soli

Vrsta soli	Primer	Hidroliza	Reakcija rastvora soli
So jake baze i jake kiseline	NaCl	NE	Neutralna
So slabe kiseline i jake baze	CH ₃ COONa	DA	Bazna
So jake kiseline i slabe baze	NH ₄ Cl	DA	Kisela
So slabe kiseline i slabe baze	CH ₃ COONH ₄	DA	Kisela ili bazna Zavisi od K _a K _b

Ravnoteže u rastvoru natrijum-acetata



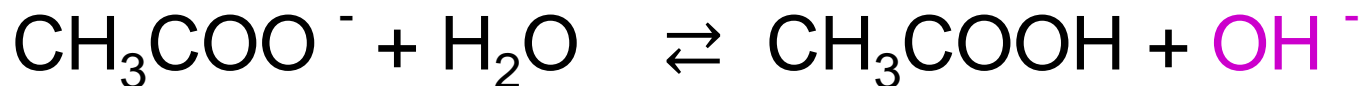
+



↑↓



(3)



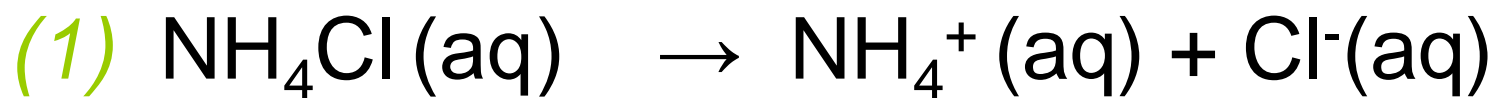
B1

K2

K1

B2





+



↑↓



(3)

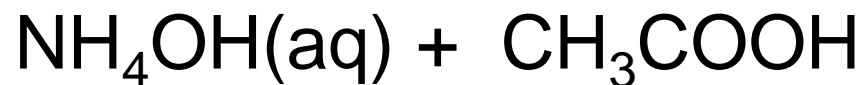


+



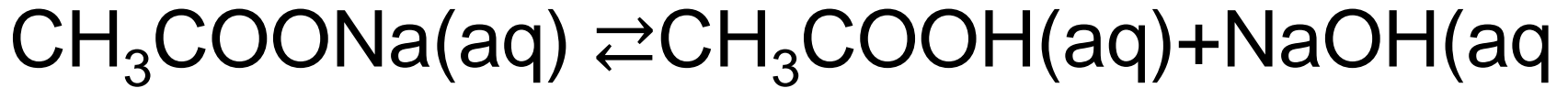
↑↓

↑↓

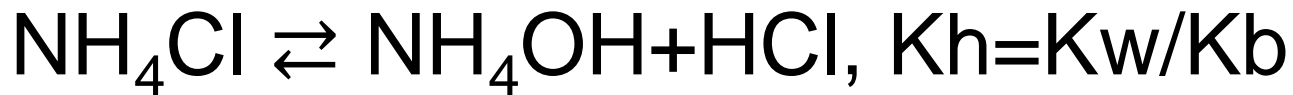


(3)

(4)



- $K_h = K_w / K_a$



$$K_h = K_w / K_a K_b$$

St. hidrol.(h)=br.hidroliz.molekula/uk. br. molek.

h raste sa sa razblazenjem i temperat.

- Hidroliza vidljiva golimim okom, uz nastajanje taloga može se prikazati sledećim primjerima (hidratacija katjona odnosno prisutvo akvakompleksa je zanemarena):
 - $\text{Sb}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbOCl} + 2\text{H}^+$
 - $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
 - $\text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + 2\text{H}^+$

Tablica 8. Hidroliza i karakteristike hidrolize nekih soli

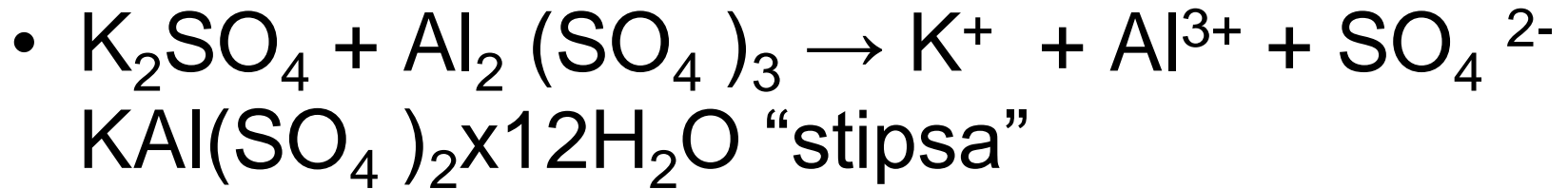
So	Proizvodi hidrolize koji slabo disosuju	% hidrolize	pH rastvora
CH ₃ COONa	CH ₃ COOH	0,007	8,8
NH ₄ Cl	NH ₄ OH	0,007	5,2
KCN	HCN	1,2	11,1
Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,2	11,6
NaHCO ₃	H ₂ CO ₃	0,05	8,3
(NH ₄) ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ i NH ₄ OH	86,0	9,13
CH ₃ COONH ₄	CH ₃ COOH i NH ₄ OH	0,6	7,0
(NH ₄) ₂ S	HS ⁻ i NH ₄ OH	100,0	9,25
NH ₄ HS	H ₂ S i NH ₄ OH	9,9	8,3

Hidroliza soli sa viševalentnim katjonom ili viševal. anjonom

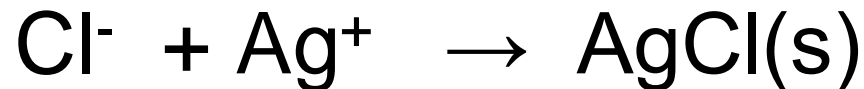
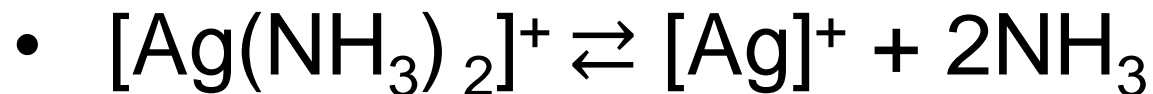
- $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$

- Normalne soli (Pr. NaNO_3)
- Kisele soli (Pr. NaHSO_4)
- Bazne soli (Pr. $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$)

- DVOGUBE SOLI



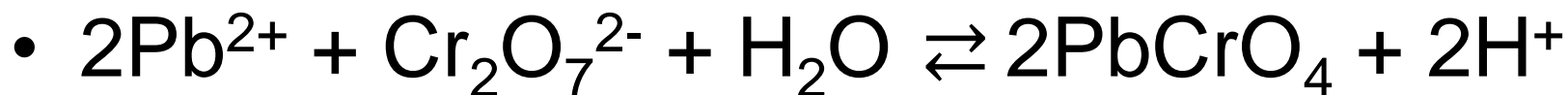
Ravnoteža u rastvorima kompleksa



Hidroliza konačna

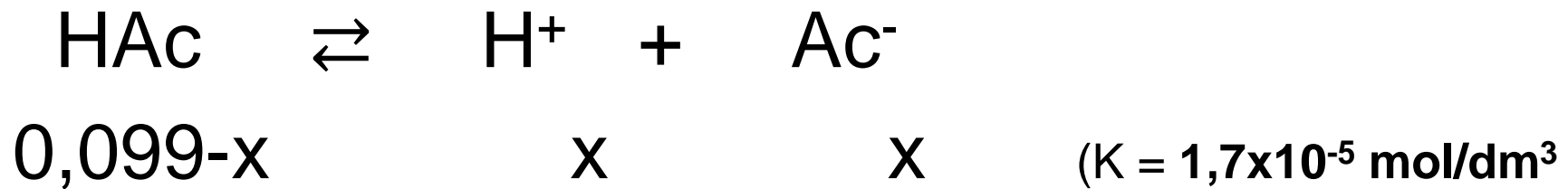
- proizvod je talog
- proizvod je gas

Pomjeranje ravnoteže



dodatkom kiseline u rastvor CrO_4^{2-}
ravnoteža će biti pomaknuta u smislu
nastajanja $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a dodatkom baze na
stranu stvaranja hromata.

- Pr.1. Kolika je konc H_3O^+ u 0,099 M rastvoru?



$$K = \frac{X^2}{C_{\text{HAc}} - X}$$

$$x = 0,013 \text{ mol/dm}^3$$

Dodatkom Ac jona ravnoteža se pomjera u lijevo .

Kako se mijenja pH sa dodatkom Ac jona?

Uticaj istoimenog jona

Primjer 1B. Izračunati konc. H_3O^+ jona u rastvoru nastalom dodatkom 0,097 mol CH_3COONa u 1dm^3 0,099 mol/ dm^3 CH_3COOH . (V se na mijenja dodatkom soli)

- $K_k = [\text{Ac}^-][\text{H}^+]/[\text{HAc}] = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

	HAc	Ac ⁻	H ⁺
• Početna konc.	0,099	0,097	0
• promjena	-x	+x	+x
• rav. konc.	0,099-x	0,097+x	x

- $x = K_k [\text{HAc}]/[\text{Ac}^-] = (1,7 \times 10^{-5})(0,099-x)/(0,097+x)$

- ako je x neznatno u odnosu na 0,099 i 0,097

- $x = (1,7 \times 10^{-5})(0,099)/)/(0,097)$

- $x = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = [\text{H}^+]$

TEČNO-TEČNO

- $A(\text{faza1}) \rightleftharpoons A(\text{faza2})$
- $K = [A]_{\text{faza1}} / [A]_{\text{faza2}}$
- Nernstov zakon raspodjele: *Odnos koncentracija supstance A koja je raspodijeljena u dvije tecne faze pri odredenoj temperaturi je stalan.*
- *K – koeficijent raspodjele*