

Ravnoteža u heterogenom sistemu

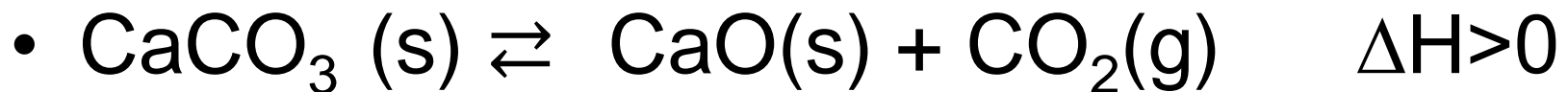
- **Sistem čvrsto- gasovito**



- $K_c = [C(g)]$

- $K_p = p(C)$

-



- $K_p = p(CO_2)$

-

Pr. Ravnoteže u heterogenom sistemu – termičko razlaganje CaCO_3

- $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$
- $K_p = p(\text{CO}_2)$

U zatvorenom sistemu:

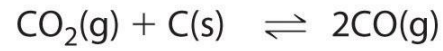
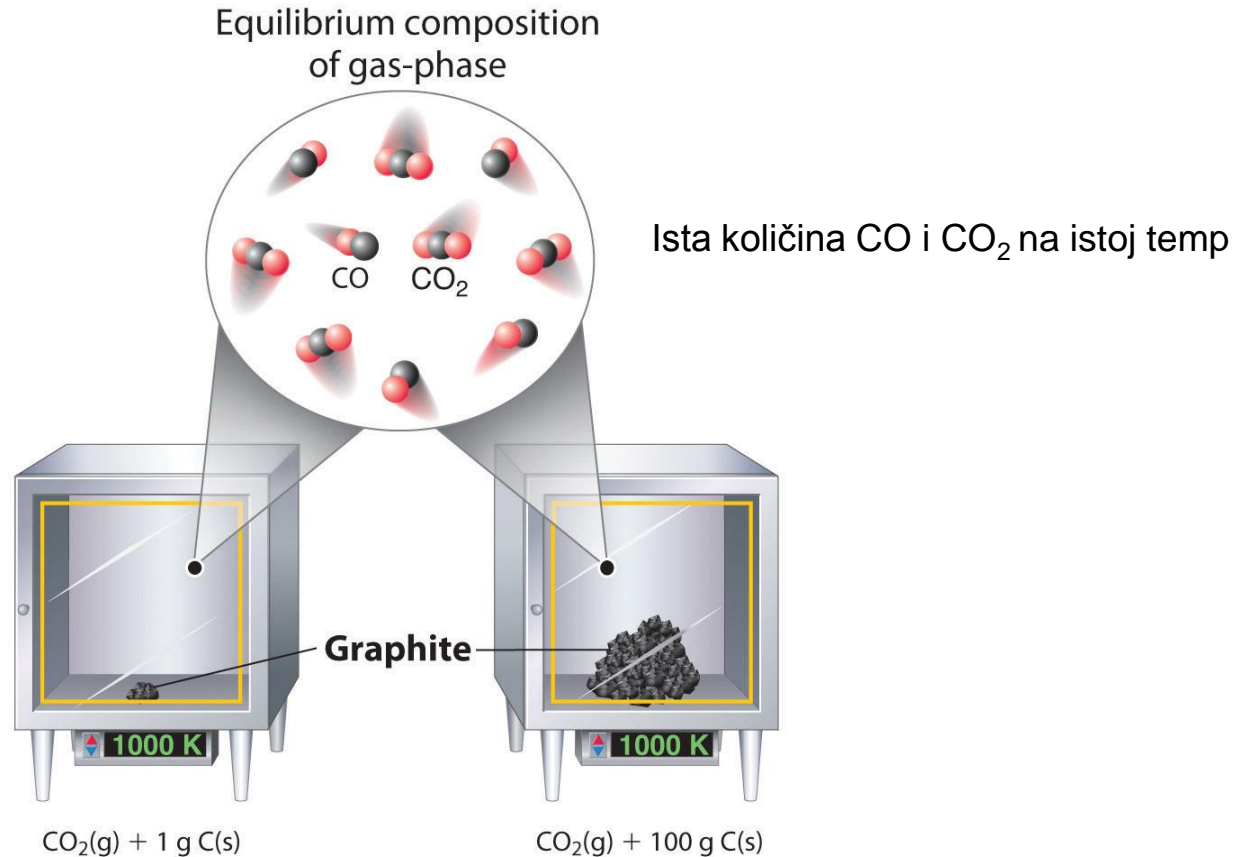
-Porast temp. \longrightarrow

-Smanjenje temp \longleftarrow

U otvorenim sistemima T(prženja CaCO_3)
mora biti toliko visoka da $p(\text{CO}_2) \geq p(\text{atm.})$.

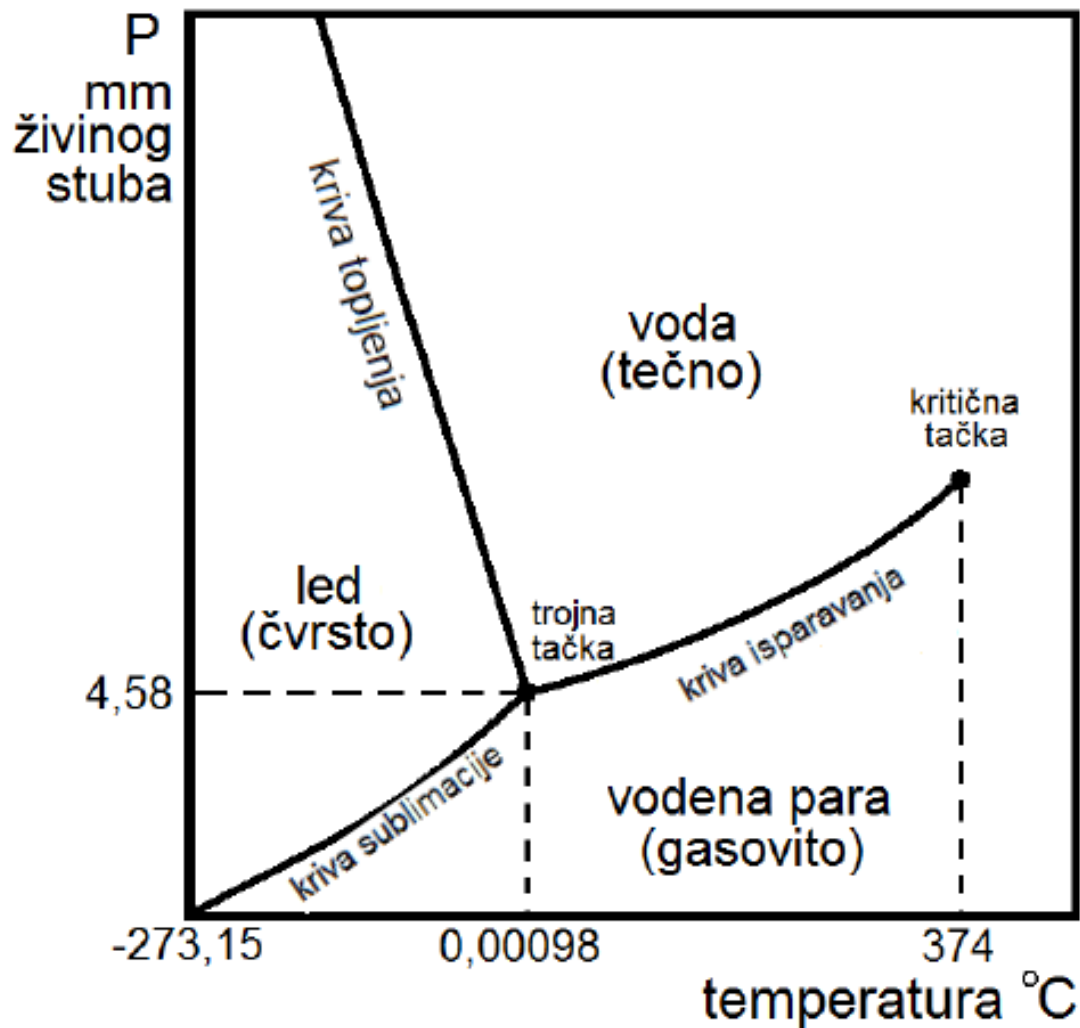
$T > 900^\circ \text{C}$

Efekat količine čvrste supstance na ravnotežu čvrsto- gasovito



Fazni dijagram vode

Grafičko prikazivanje uslova ravnoteže



Sistem čvrsto- tečno

Čvrsta supstanca i njen zasićen rastvor (2 granična slučaja)

- -supstanca je dobro rastvorljiva pr. KNO_3 (zasićen rastvor - veoma koncentrovan)

Promjena ravnoteže (sa promjenom T) prati se promjenom krive rastvorljivosti

- -supstanca je slabo rastvorljiva, pr. AgCl (zasićen rastvor - veoma razblažen).

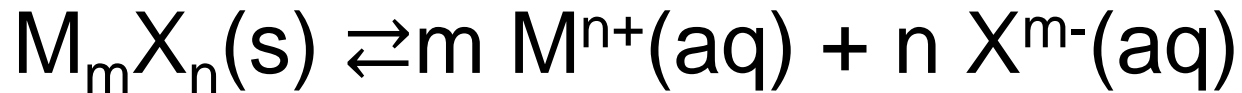
Konstanta ravn. kojom se definiše ravnoteža u zasićenom rastvoru slabo rastvorljivog jedinjenja je

PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI

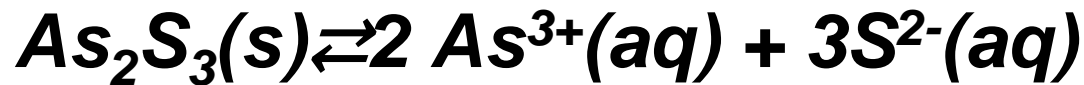
PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI

(P , L , K_s , K_{so} , K_{sp})

Proizvod rastvorljivosti se definiše kao: **proizvod koncentracija jona teško rastvorljivog jedinjenja u njegovom zasićenom rastvoru.**



$$P(M_m X_n) = [M^{n+}]^m \cdot [X^{m-}]^n \quad [(\text{mol}/\text{dm}^3)^{m+n}]$$

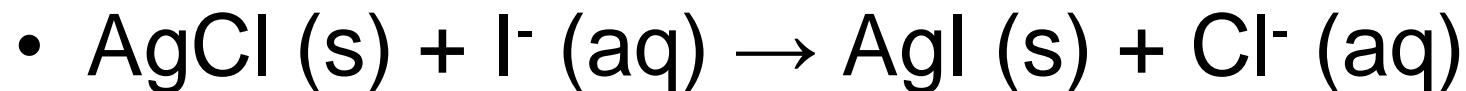
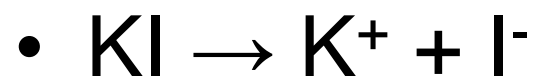


$$P(As_2S_3) = [As^{3+}]^2 [S^{2-}]^3 \text{ mol}^5 \cdot \text{dm}^{-15}$$

- Teže je rastvorljivo jedinjenje čiji proizvod rastvorljivosti ima manju vrijednost.
- Pr. $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$,
- $K_s(\text{AgBr}) = 3,3 \times 10^{-13}$,
- $K_s(\text{AgI}) = 1,5 \times 10^{-16}$



Najmanja količina Ag^+ jona nalazi se u zasićenom rastvoru AgI.



UPOTREBA K_{sp}

- izračunavanje rastvorljivosti slabo rastvorljivih jedinjenja,
- poređenje rastvorljivosti jonskih jedinjenja,
- izračunavanje koncentracije jona slabo rastvorljivog jedinjenja u zasićenom rastvoru,
- definisanja uslova taloženja.

IZRAČUNAVANJE RASTVORLJIVOSTI TEŠKORASTVORLJIVOG ELEKTROLITA

$$[A^+] = [B^-] = S(AB)$$

$$K_s(AB) = S(AB) \cdot S(AB) = S^2(AB)$$

$$S(AB) = \sqrt{K_s(AB)}$$

I Izračunavanje rastvorljivosti na osnovu poznate vrijednosti K_{sp}

Pr1. Izračunati rastvorljivost (mol/L i g/L) AgCl u vodi na 25 oC, ako je $K_{sp}=1,8 \times 10^{-10}$.

1. Napisati jednačinu ravnoteže u zasićenom rastvoru AgCl i izraz za proizvod rastvorljivosti



2. $\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$



mol/L (rastvoreno)

- U zasićenom rastvoru: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \text{S}$
- $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{S}^2 = 1,8 \times 10^{-10}$
- $\text{S} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ $M_r(\text{AgCl}) = 143,5$
- $\text{S} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ (1,9 mg/L)
- Rastvorljivost AgCl u vodi na 25 °C iznosi $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, odnosno $1,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$.
- Obzirom da je rastvoreni AgCl potpuno disosovan na jone slijedi da je $[\text{Ag}^+] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ i $[\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

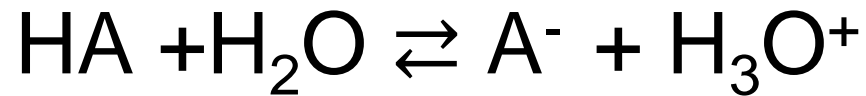
USLOVI PRI KOJIMA DOLAZI DO TALOZENJA MALO RASTVORLJIVOG JEDINJENJA

$[M^+][A^-] > K_s(MA)$ izdvaja se talog $[M^+][A^-] = K_s(MA)$

$[M^+][A^-] < K_s(MA)$ ne nastaje talog (**dolazi do rastvaranja**)

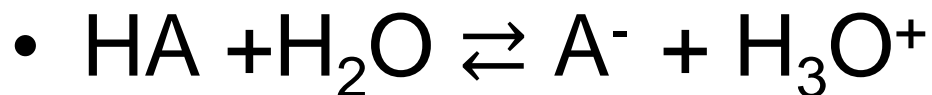
- U opstem slucaju dodatak istoimenog jona u zasiceni rastvor malo rastvorljivog elektrolita dovodi do nastajanja nove kolicine taloga.
- **Izuzetak:** kada supstanca iz taloga reaguje sa jonom koji se dodaje u visku uz stvaranje kompleksnog jona i promjenu hem.sastavu, rastvaranje taloga
- Pr. $HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$
- $HgI_2(s) + 2I^-(aq) \rightarrow [HgI_4]^{2-}(aq)$

Izotermna promjena ravnotežnih koncentracija u rastvorima slabih kiselina i baza



1. Dodatak kiseline jače od HA (\leftarrow):
 - H^+ veže A^-
2. Dodatak kiseline slabije od HA (\rightarrow):
 - jača konjug. baza veže H_3O^+ i izaziva naknadnu jonizaciju HA
3. Dodatak baze (\rightarrow):
 - vežu se H_3O^+ zbog neutralizacije

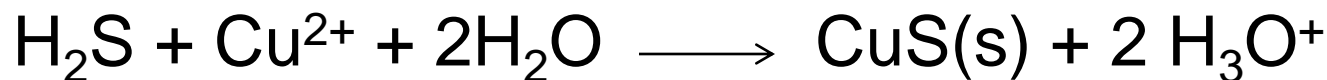
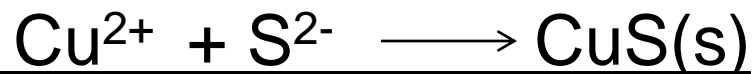
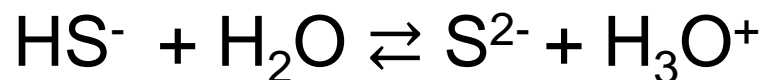
Uticaj promjene koncentracije anjona A^- na ravnotež. koncentracije u rastvoru slabe kiseline



1. Dodatak soli čiji katjon gradi sa A^- **nerastv. so**

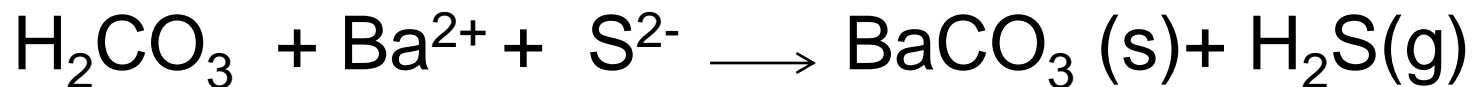
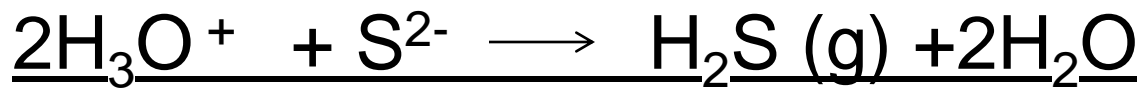
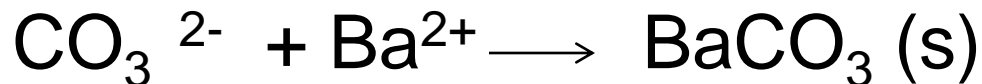
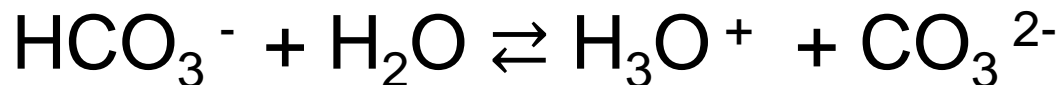
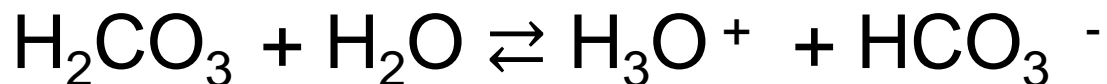
a) so jače kiseline od HA, smanjuje se pH

Pr. Dodatak $CuSO_4$ rastvoru H_2S



2. Dodatak soli čiji katjon gradi sa A⁻ nerastv. so
a) so slabije kiseline od HA, raste pH

Pr . Dodatak BaS rastvoru H₂CO₃



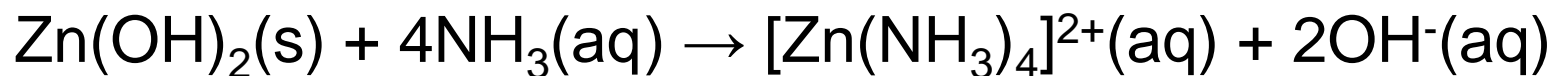
Rastvaranje taloga

Malo rastvorljivo jedinjenje se može rastvoriti prevođenjem jednog njegovog jona (ili svih njegovih jona) u slab elektrolit, kompleks ili redoks reakcijom u drugu česticu.

Prevođenje jona u kompleks

- Neki katjoni malo rastvorljivih jedinjenja mogu da grade komplekse. Ovo često rezultuje rastvaranjem tog jedinjenja. Kao ligandi (donori elektronskog para koji sa jonom metala obrazuju koordinativno-kovalentnu vezu) mogu biti molekuli i joni kao što su: NH_3 , CN^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , itd.
- Vezivanjem liganada za jone metala, smanjuje se koncentracija "slobodnih" jona metala u rastvoru i ravnoteža rastvaranja se pomjera na desno.
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$
- Bakar(II)-hidroksid se malo rastvara u vodi. Rastvara se pri dodatku NH_3 , jer se gradi kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- Dodatkom NH_3 koncentracija Cu^{2+} jona u rastvoru se smanjuje, zbog čega je $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}]^2 < K_{\text{sp}}$, pa dolazi do rastvaranja $\text{Cu}(\text{OH})_2$:
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 4\text{NH}_3 (\text{aq}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} (\text{aq}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$
-

- Slično se rastvara i Zn(OH)_2 :



- Amfoterni hidroksidi, kao što je Zn(OH)_2 , rastvaraju se i u prisustvu viška jakih baza jer se takođe gradi kompleks:

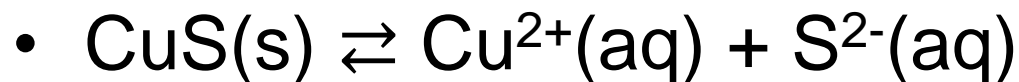


Prevođenje CO_3^{2-} u CO_2

- *Malo rastvorljivi karbonati mogu se rastvoriti u kiselinama koje su jače od ugljene kiseline.*
- H^+ joni reaguju sa CO_3^{2-} jonima i nastaje slab elektrolit ugljena kiselina (H_2CO_3) koja se razlaže na gas CO_2 :
- $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$
- $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Prevođenje jona u drugu česticu redoks reakcijom

- Mnogi metalni sulfidi se rastvaraju u razblaženoj HNO_3 , zato što nitratna kiselina oksiduje S^{2-} jone i na taj način ih uklanja iz rastvora. Ravnoteža se pomjera u desno u smjeru rastvaranja metalnog sulfida:

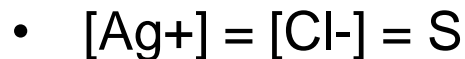
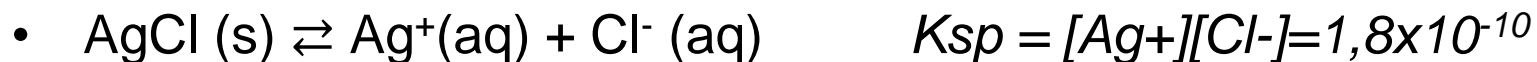


Konverzija taloga

- U nekim slučajevima je moguće da pri dodatku reagensa u zasićen rastvor malo rastvorljive soli da dođe do konverzije taloga, odnosno da se istaloži druga još manje rastvorljiva so. Na pr. u zasićen rastvor sa talogom AgCl dodaju se I⁻ joni (KI) i smješa miješa. Bijeli talog AgCl ($K_{sp}=1,8 \times 10^{-10}$) postepeno isčezava, a istovremeno nastaje žut talog AgI ($K_{sp}=8,3 \times 10^{-17}$). Iz proizvoda rastvorljivosti se vidi da je manje Ag⁺ jona potrebno za založenje AgI, zbog čega će I⁻ joni vezivati Ag⁺ jone i obrazovaće se manje rastvorljiva so AgI:
 - $\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)} \quad K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$
 - $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$
 - $\text{I}^- \text{ (aq)} + \text{Ag}^+ \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{AgI (s)} \quad K_{sp} = 8,3 \times 10^{-17}$
-
- $\text{AgCl (s)} + \text{I}^- \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{AgI (s)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$

Izračunati rastvorljivost AgCl u "čistoj" vodi i u 0,01 mol/L NaCl.

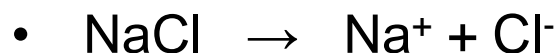
- **Rastvorljivost AgCl u "čistoj" vodi:**



- $K_{sp} = \text{S}^2$

$$\text{S} = \sqrt[2]{K_{sp}} = \sqrt[2]{1,8 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

- **Rastvorljivost AgCl u 0,01 mol/L NaCl :**

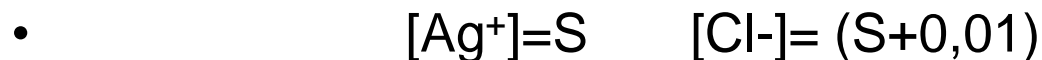


0,01 mol/L

0,01 mol/L



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$



- $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (\text{S})(\text{S} + 0,01)$

- $1,8 \times 10^{-10} = (\text{S})(\text{S} + 0,01)$

- $1,8 \times 10^{-10} = (S)(S+0,01)$

Moguće je pojednostaviti izračunavanje s obzirom da je $S \ll 0,01$, pa se pravi zanemarljiva greška ako se uzme da je $(S + 0,01) \approx 0,01$. Ova aproksimacija je razumna zato što je $[Cl^-]_{AgCl} \ll 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, jer se dodatkom NaCl smanjuje rastvorljivost AgCl pa samim tim i koncentracija Cl^- jona koji iz njega potiču.

$$1,8 \times 10^{-10} = (S) (0,01)$$

$$S = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Rastvorljivost AgCl u "čistoj" vodi: $S = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Rastvorljivost AgCl u 0,01 mol/L NaCl: $S = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

Rastvorljivost AgCl je skoro 1000 puta manja u 0,01 mol/L NaCl u odnosu na rastvorljivost u "čistoj" vodi.

Termodinamički uslov spontanosti reakcije i konstanta ravnoteže

Termodinamički uslov spontanosti reakcije u
uslovima konstantnog pritiska i temperature:

$$\Delta_r G^0 < 0$$

$$\Delta_r G^0 = - RT \ln K$$

- $\Delta_r G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = - RT \ln K$

Hemijska ravnoteža = stanje maksimalne stabilnosti sistema (minimuma energije) koje nastaje kao rezultat oslobađanja energije pri spontanoj hemijskoj reakciji u izolovanom hemijskom sistemu

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^a \quad \text{ili:} \quad \Delta G^0 = -2,3 RT \log K^a$$

- Reakcija spontana $\Leftrightarrow \Delta G^0$ je negativna

\Leftrightarrow veličina $\ln K$ mora biti pozitivan broj,

- odnosno K je veće od 1.

- - veza između zakiseljavanja okeana i ravnoteže (heterogene)
- Veza između trovanja sa CO i ravnoteže(heter)