

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

Povratne i nepovratne hem. reakcije

- 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**

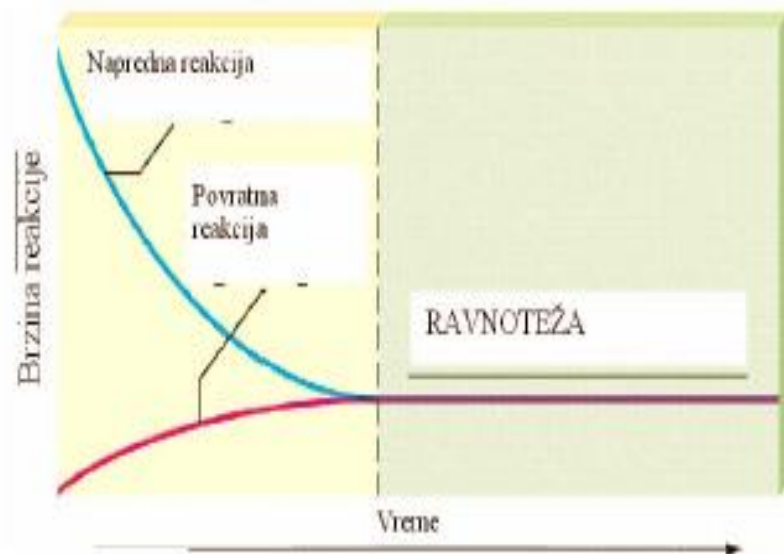
Povratne hemijske reakcije

- Povratne hemijske reakcije su takve reakcije gdje se prevođenje reaktanata u proizvode reakcije i prevođenje produkata u reaktante dešava **istovremeno** i u jednom sudu.
 - Napredna reakcija: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$
 - Povratna reakcija: $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- Zbirno: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

Hemijska ravnoteža

- Dinamičko stanje gdje je brzina napredne reakcije jednaka brzini povratne reakcije
- U stanju ravnoteže prisutni su i reaktanti i produkti
- U stanju ravnoteže nema promjene koncentracije niti reaktanata niti proizvoda reakcije.
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$
- $V_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$
- $V_2 = k_2[\text{HI}]^2$
- Ravnoteža: $V_1 = V_2$
- $k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

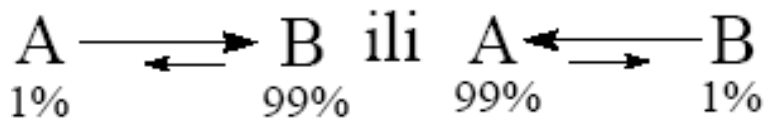


Položaj ravnoteže

- Mada su u stanju ravnoteže brzine napredne i povratne reakcije jednake koncentracije komponenti sa obje strane ne moraju biti iste

Pozicija ravnoteže zavisi od k_1 i k_2 .

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$



Konstanta ravnoteže

- Konstanta ravnoteže je odnos proizvoda koncentracija proizvoda reakcije i proizvoda koncentracija reaktanata.
- Konstantna je vrijednost pri konstantnoj temperaturi
- Zavisi samo od temperature
- $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

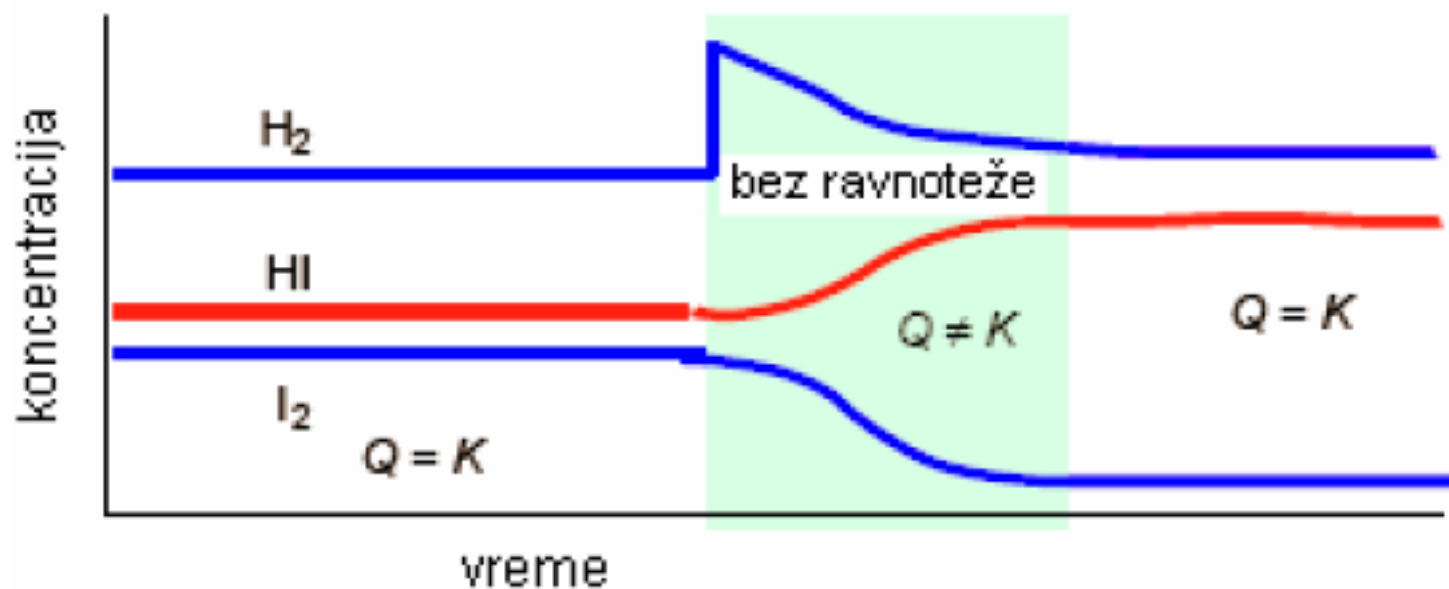
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- $K_c > 1$ produkti reakcije u višku
- $K_c < 1$ reaktanti u višku

- Na položaj hemijske ravnoteže utiču:
 1. Promjena koncentracije
 2. Promjena temperature
 3. Promjena pritiska
- L Šateljiov princip:
- Ako se nekom sistemu koji je u ravnoteži promijeni neki od spoljašnjih faktora, sistem će da uspostavi novo stanje ravnoteže tako da se suprotstavi promjeni.

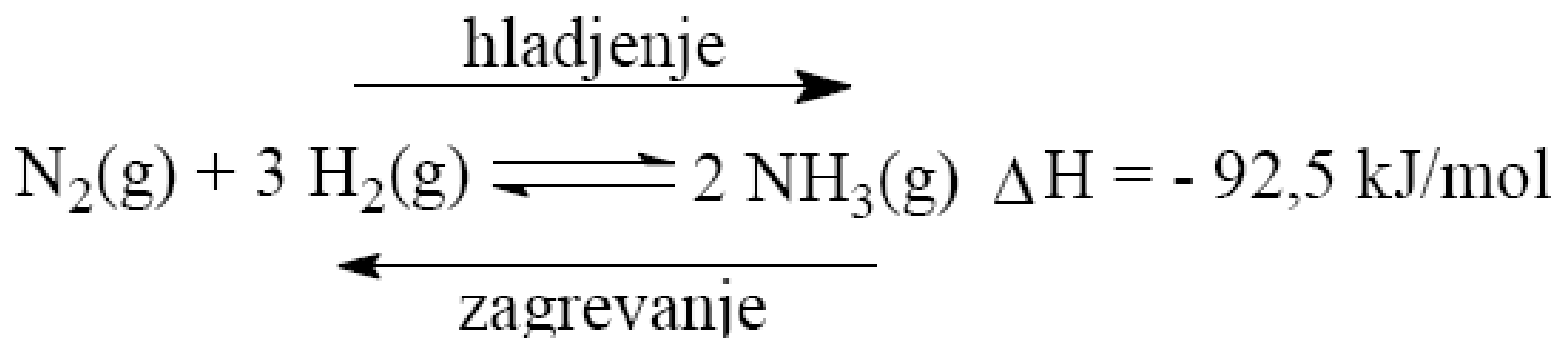
Uticaj promene koncentracije:

reakcija: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$



Uticaj promjene temperature

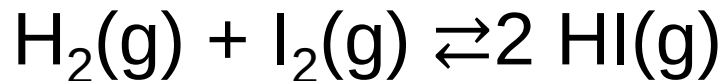
- Prema L Šateljevom principu sniženje temperature (hlađenje) pomjeraće ravnotežu u pravcu egzotermne reakcije
- Povišenje temperature (zagrijavanje) pomjera ravnotežu u pravcu endotermne reakcije.



Uticaj pritiska

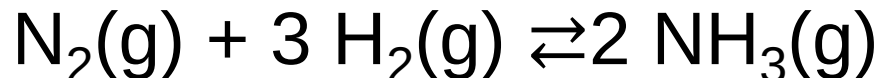
- Uticaj promjene pritiska na reakcije koje su u stanju hemijske ravnoteže svodi se na uticaj promjene koncentracije.
- U pogledu uticaja pritiska imamo dvije vrste reakcija:

1. Reakcije kod kojih pritisak nema uticaja



broj molekula je isti sa lijeve i desne strane strelica

2. Reakcije kod kojih pritisak ima uticaja



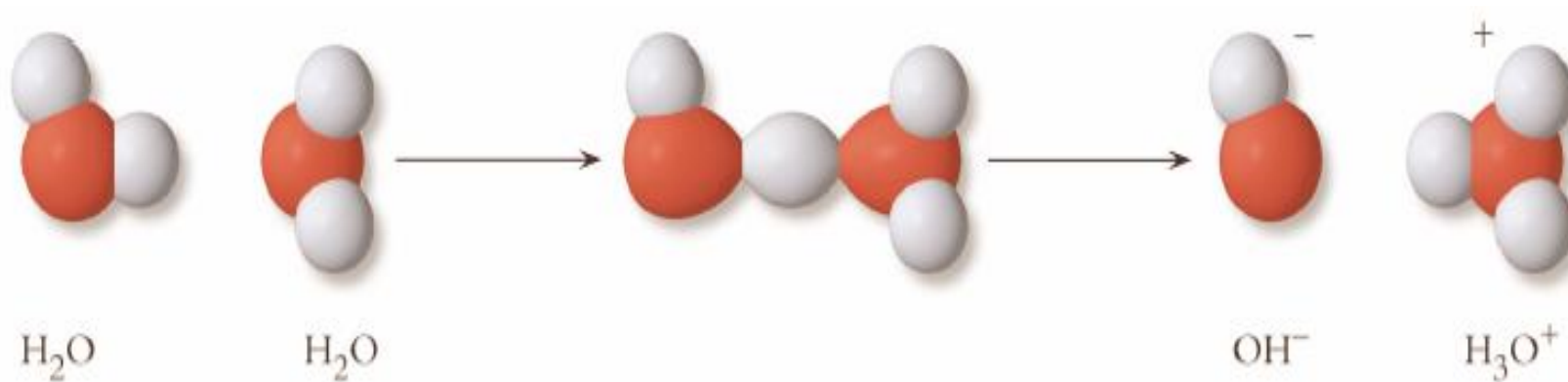
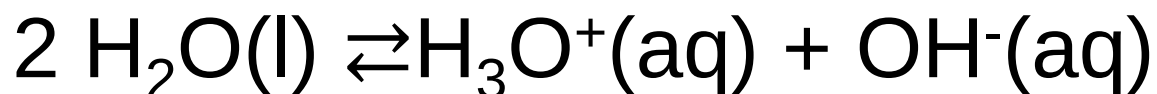
različit broj molekula sa lijeve i desne strane strelica.

Između elektrolita u rastvoru - reakcije međusobne izmjene

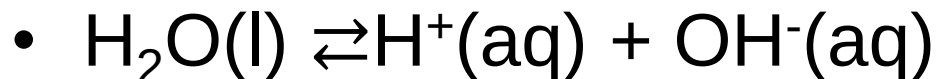
- povratne reakcije pri kojima se pod izvjesnim uslovima uspostavlja ravnotežno stanje.
- konačne reakcije ako se gradi jedan od sl. proizvoda:
 - slabo disosovana supstanca,
 - prakticno nerastvorna supstanca i
 - lako isparljivo jedinjenje.

Autojonizacija vode

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



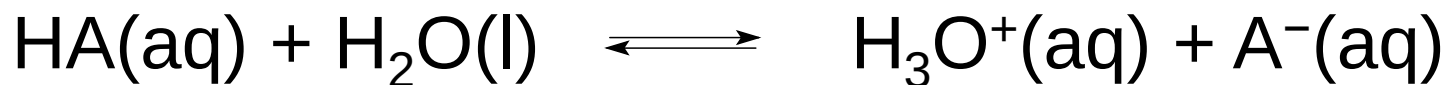
Jonski proizvod vode



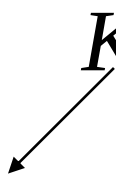
$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

- 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.**

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



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

 a – od engl. acid

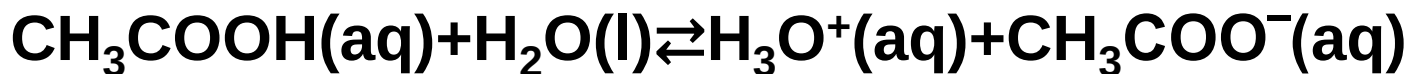
- što je kiselina jača → veća je vrijednost K_a

– konstante disocijacije nekih monoprotonskih kiselina, pri 25 °C

Naziv kiseline	Jednačina disocijacije	K_a / mol dm ⁻³
cianovodična kiselina	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
cianska 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	$\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
hipoklorasta kiselina	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
klorasta kiselina	$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

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
- $-4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- -----
- $9,58 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

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

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

Jonizacija polibaznih (poliprotonskih) kiselina



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



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

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

– teško rastvorljivi hidroksidi u vodi



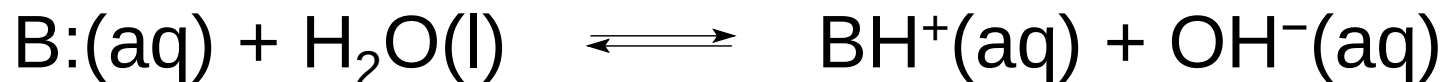
– ravnoteža u takvim sistemima opisuje se *konstantom proizvoda rastvorljivosti* (K_S , K_{SO} , nekad K_{SP}) hidroksida:

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

– 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	$1,6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$

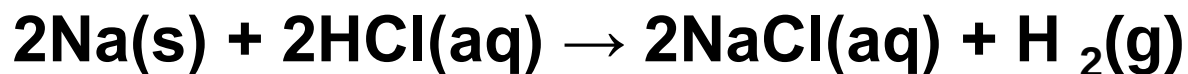
- ravnoteža u rastvoru neke Brønstedove baze (npr. NH_3) opisana je konstantom disocijacije, K_b :



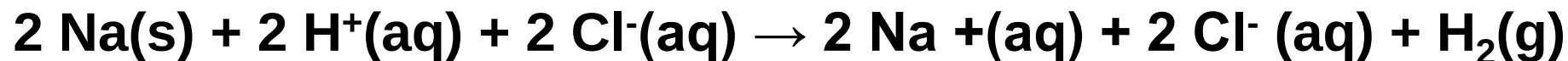
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Jonske reakcije

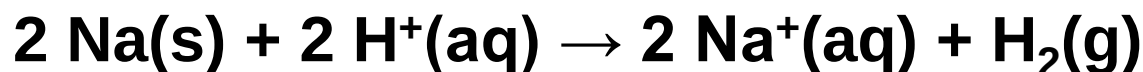
- **Jonske reakcije** su reakcije koje se dešavaju između jona (ili jona i nedisosovanih vrsta (talozi, gasovi, nedisosovani molekuli) u rastvorima (najčešće vodenim) Kompletna jednačina u jonskom obliku – svi jaki elektroliti napisani u obliku jona a slabi elektroliti, neelektroliti, gasovi i talozi kao molekuli, odnosno kao nejonizovane vrste. Pa bi jednačina:



napisana u jonskom obliku izgledala:



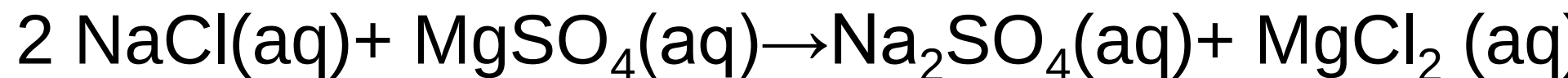
Skraćeni jonski oblik:



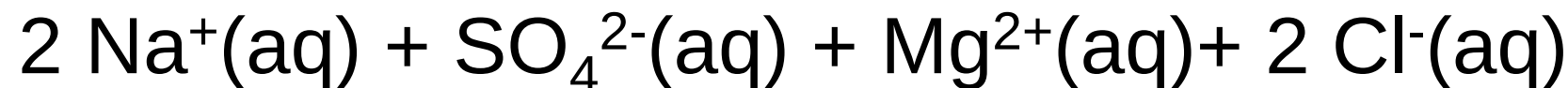
Jonske reakcije

- slabo disosovana supstanca,
- prakticno nerastvorna supstanca i
- lako isparljivo jedinjenje.

- Posmatramo jednačinu:



u jonskom obliku:



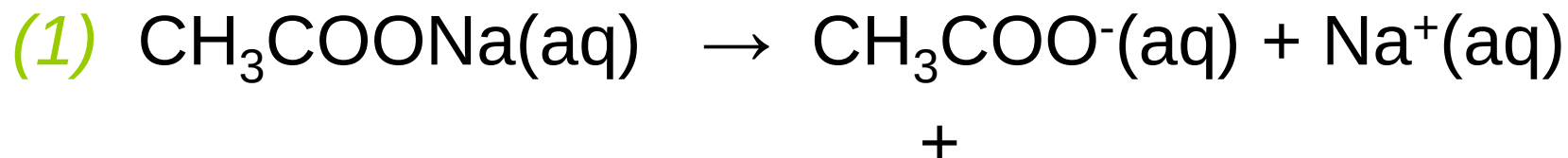
Kada pomiješamo rastvore natrijum-hlorida i magnezijum-sulfata dobijemo samo homogenu smješu ove dvije soli u vodi

Rastvori soli

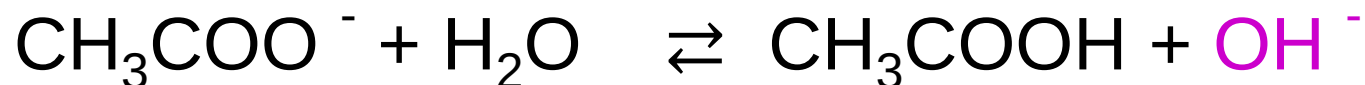
Hidroliza (protoliza) soli

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 Zависи od K _a K _b

Ravnoteže u rastvoru natrijum-acetata



(3)

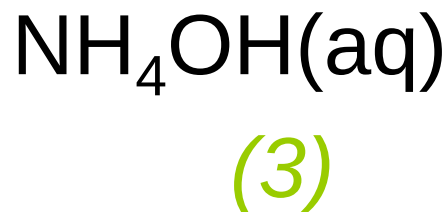
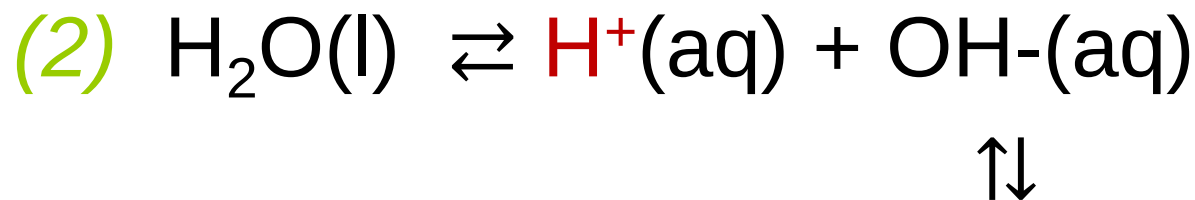
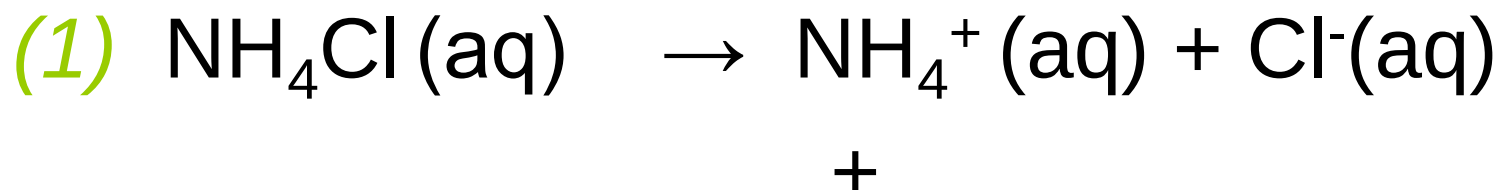


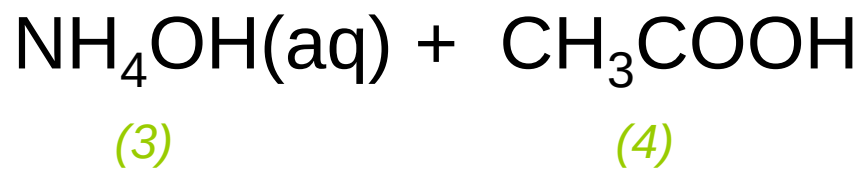
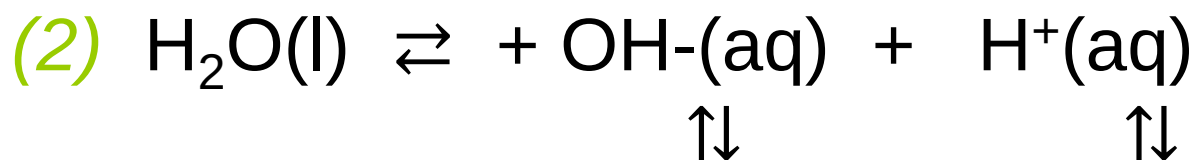
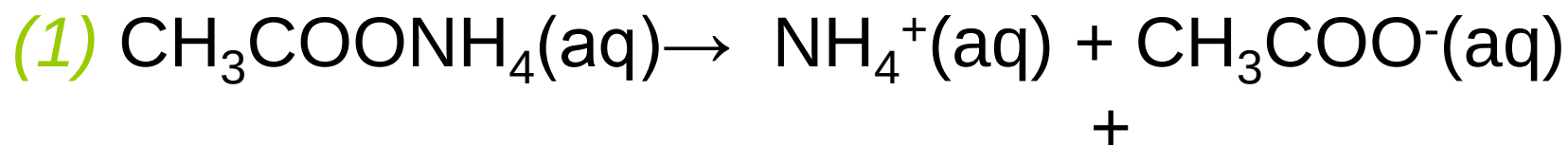
B1

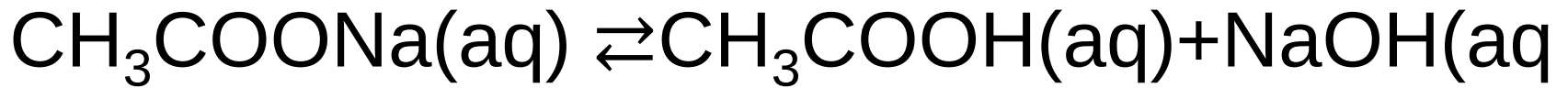
K2

K1

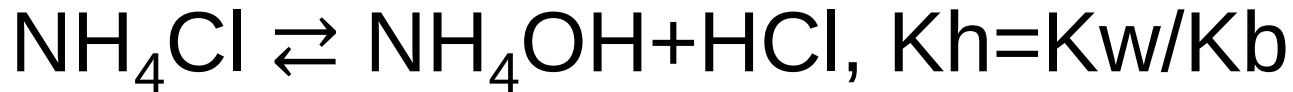
B2







- $K_h = K_w / K_a$



$$K_h = K_w / K_a K_b$$

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

h raste sa sa razblazenjem i temperaturat.

- 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

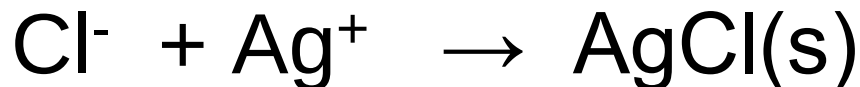
So	Proizvodi hidrolize koji slabo disosuju	% hidrolize	pH rastvora
CH_3COONa	CH_3COOH	0,007	8,8
NH_4Cl	NH_4OH	0,007	5,2
KCN	HCN	1,2	11,1
Na_2CO_3	HCO_3^-	4,2	11,6
NaHCO_3	H_2CO_3	0,05	8,3
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	HCO_3^- i NH_4OH	86,0	9,13
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	CH_3COOH i NH_4OH	0,6	7,0
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	HS^- i NH_4OH	100,0	9,25
NH_4HS	H_2S i NH_4OH	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
- $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + SO_4^{2-}$
 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ “stipsa”

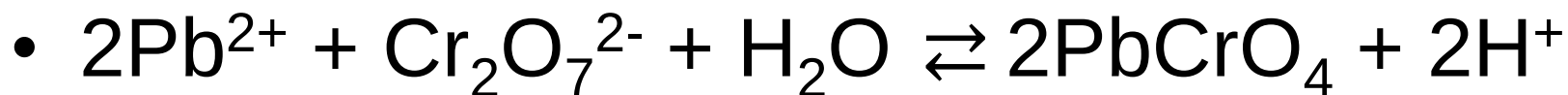
Ravnoteža u rastvorima kompleksa



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.