

II RAČUNSKE VEŽBE

HEMIJSKE RAVNOTEŽE

TEORIJSKI DEO

I POJAM AKTIVNOSTI JONA

Razblaženi rastvori (do $0,1 \text{ mol/dm}^3$) u kojima je interakcija između čestica rastvorene supstance zanemarljiva ponašaju se kao idealni rastvori. Odstupanje od idealnog rastvora je utoliko veće ukoliko je rastvor koncentrovaniji i naelektrisanje jona veće. Da bi se korigovalo odstupanje od svojstava idealnog rastvora uveden je pojam **aktivnost jona**, a . Aktivnost jona u rastvoru elektrolita je relativna vrednost, ona pokazuje koliko je jon aktivan u odnosu na referentni rastvor u kome je standardna koncentracija, $c^\circ = 1,00 \text{ mol/dm}^3$. Budući da je koncentracija referentnog rastvora jedinična uobičajeno je da se aktivnost računa kao proizvod molarne koncentracije jona, c , i **faktora aktivnosti**, f :

$$a = f \frac{c}{c^\circ} = f c.$$

Aktivnost, a , i faktor aktivnosti, f , su bezdimenzione veličine.

Faktor aktivnosti jona, f , zavisi od koncentracije i naelektrisanja posmatranih jona, ali zavisi i od koncentracije i naelektrisanja svih jona u rastvoru koji čine jonsko okruženje. *Aktivnost jona je uvek manja od koncentracije, faktor aktivnosti je uvek manji od jedinice.* Samo u jako razblaženim rastvorima u kojima je jonska jačina oko $0,1 \text{ mol/dm}^3$, faktor aktivnosti je blizak jedinici, a aktivnost koncentraciji.

II DEFINICIJA STEPENA DISOCIJACIJE

U rastvorima **elektrolita** (rastvori koji provode električnu struju) odigrava se proces **jonizacije** (raskidanje polarne kovalentne veze, stvaranje jona i disocijacija jona) polarnih kovalentnih supstanci (HCl , H_2SO_4 ...) i proces **disocijacije** (razdvajanje već postojećih jona) jonskih supstanci (NaCl , KI ,...). Pojam disocijacija karakterističan je za oba procesa te se češće koristi. Ovi procesi su ravnotežni i na datoj temperaturi stanje ravnoteže između molekula i jona elektrolita određeno je vrednošću konstante ravnoteže, K , i stepenom disocijacije, α .

Stepen disocijacije služi za definisanje jačine elektrolita i predstavlja odnos broja molekula koji su u rastvoru disosovani i ukupnog broja rastvorenih molekula. Stepen disocijacije se može izračunati iz odnosa koncentracije jona, c_j , i elektrolita, c :

$$\alpha = \frac{c_j}{c}.$$

Slabi elektroliti su:

- voda,
- slabe kiseline, slabe baze,
- teško rastvorne soli,
- gasovi i
- organska jedinjenja (s nekim izuzecima).

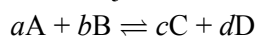
Jaki elektroliti su:

- jake kiseline, jake baze,
- kompleksna jedinjenja i
- rastvorne soli.

III KONSTANTA RAVNOTEŽE

Hemijske reakcije nisu potpune, već su određene uslovima pri kojima je odnos između koncentracija proizvoda i reaktanata konstantan.

Konstanta ravnoteže, K , je odnos molarnih koncentracija proizvoda i molarnih koncentracija reaktanata, stepenovanih na koeficijente definisane stehiometrijom ravnotežne reakcije. Za reakciju tipa:



konstanta ravnoteže, K , može se predstaviti kao:

$$K = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b},$$

gde su: c_A , c_B , c_C i c_D koncentracije, a a , b , c i d stehiometrijski koeficijenti hemijske reakcije.

Konstanta ravnoteže zavisi samo od temperature, odnosno, ima konstantnu vrednost na konstantnoj temperaturi. Pojedinačne koncentracije proizvoda i reaktanata mogu da se menjaju, ali je njihov međusobni odnos konstantan na konstantnoj temperaturi.

Da bi se konstante ravnoteže dosledno primenjivale za sve hemijske reakcije moraju se slediti neka usvojena pravila.

Dogovoreno je da supstance koje se nalaze u standardnom stanju imaju jediničnu vrednost koncentracije ili pritiska.

Standardna stanja su:

- čiste čvrste supstance (Ag, AgCl),
- čisti rastvarači (H₂O),
- rastvori u kojima je aktivnost rastvorene supstance, $a = 1$ i
- gasovi koji imaju pritisak od 100 000 Pa (odnosno zbog usaglašavanja sa starim jedinicama, tačnije 101 325 Pa) na temperaturi od 298 K.

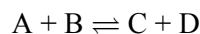
Kod nekih reakcija vrednost konstante ravnoteže je velika, $K \gg 1$. Primeri takvih reakcija su disocijacija jakih elektrolita (HCl, NaOH, NaCl) i stvaranje: slabih elektrolita (H_2O , NH_3 , CH_3COOH); teško rastvornih taloga (AgCl, CdS, $BaSO_4$, $SrCO_3$); stabilnih kompleksnih jona ($[Cu(NH_3)_2]^+$) i redoks vrsta stabilnijeg, nižeg potencijala u redoks reakcijama.

Kod nekih reakcija vrednost konstante ravnoteže je mala; $K < 1$. Primeri tih reakcija su disocijacija: slabih elektrolita (H_2O , NH_3 , CH_3COOH); teško rastvornih taloga (AgCl, CdS, $BaSO_4$, $SrCO_3$) i kompleksnih jona ($[Cu(NH_3)_2]^+$).

IV VRSTE KONSTANTI

Ukoliko se u izrazu za konstantu ravnoteže koriste molarne koncentracije, konstanta ravnoteže se naziva *stehiometrijska*. Ona se koristi za definisanje ravnoteže u rastvorima u kojima je koncentracija supstanci u ravnoteži manja od $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Ukoliko je koncentracija veća mora se, umesto koncentracije, koristiti aktivnost, a . U tom slučaju konstanta ravnoteže se naziva *termodinamička* i ima oznaku: K^θ ili K° .

Za reakciju tipa:



konstanta ravnoteže, K ,

može se predstaviti kao stehiometrijska:
$$K = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b},$$

i termodinamička:
$$K^\circ = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}.$$

U tabeli I prikazane su karakteristične ravnotežne reakcije i karakteristični izrazi za konstante ravnoteže. Zakonima hemijske ravnoteže podležu sve hemijske reakcije, ali su efekti i posledice ravnotežnih procesa najviše izraženi kod slabih elektrolita. Neophodno je razlikovati jake i slabe elektrolite u vodenom rastvoru. Ova činjenica bitna je i zbog prikazivanja hemijskih jednačina. Slabe elektrolite, koji se u vodenom rastvoru nalaze pretežno u obliku nedisosovanih molekula, treba dosledno i u jednačinama prikazivati u obliku molekula (H_2O , NH_3 , CH_3COOH), a jake elektrolite koji se u vodenom rastvoru nalaze u obliku hidratizanih jona treba prikazati u obliku jona (NaCl: $Na^+(aq) + Cl^-(aq)$, KOH: $K^+(aq) + OH^-(aq)$).

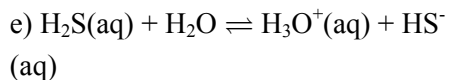
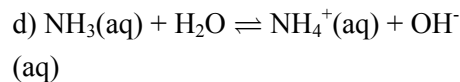
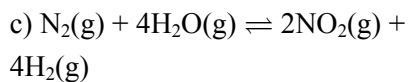
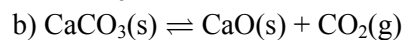
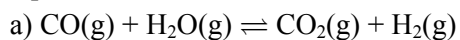
Tabela I Karakteristične ravnotežne reakcije i nazivi konstanti

RAVNOTEŽNA REAKCIJA	IZRAZ I NAZIV ZA KONSTANTU
Disocijacija ili autoprotoliza vode: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Jonski proizvod vode, K_w $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
Reakcije disocijacije slabih kiselina i slabih baza: $\text{HCN}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$ $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Konstanta disocijacije kiseline, K_k ili K_a $K_k = K(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$ Konstanta disocijacije baze, K_b $K_b = K(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$
Heterogene ravnoteže u rastvoru teško rastvorne soli: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	Proizvod rastvorljivosti taloga, K $K(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$
Redoks reakcije: $5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons$ $5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) +$ $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) +$ $4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{g})$	Konstanta redoks reakcije, K $K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$ $K = \frac{p(\text{I}_2)}{p(\text{Cl}_2)}$
Raspodela $\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{CCl}_4)$	Konstanta raspodele, K $K = \frac{[\text{I}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}}$

*Uočiti da koncentracije čvrstih soli (AgCl, AgI) i čistih rastvarača (H₂O) ne ulaze u izraz za konstantu. Za gasovite proizvode koriste se parcijalni pritisci (p).

ZADACI

1. Napisati izraze za konstante ravnoteže sledećih reakcija:



Rešenje:

a) $K = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})}$

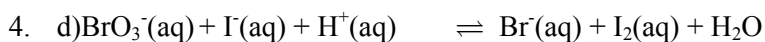
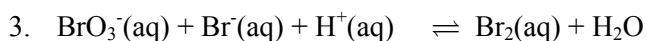
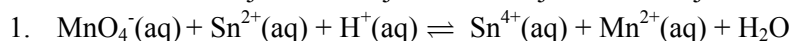
b) $K = p(\text{CO}_2)$

c) $K = \frac{p^2(\text{NO}_2)p^4(\text{H}_2)}{p(\text{N}_2)p^4(\text{H}_2\text{O})}$

d) $K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

e) $K = K_1(\text{H}_2\text{S}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$

2. Odrediti stehiometrijske koeficijente u svakoj od sledećih jednačina:



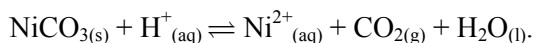
3. Limunska kiselina je triprotonska kiselina, H_3Cit . Napisati izraze za sve tri konstante disocijacije.

Rešenje:

$$K_1 = K(\text{H}_3\text{Cit}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]} \quad K_2 = K(\text{H}_2\text{Cit}^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]} \quad K_3 = K(\text{HCit}^{2-}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]}$$

ZADACI ZA VEŽBU

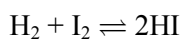
1. Ispravno napisana konstanta ravnoteže za reakciju: .



Zaokružiti tačan odgovor.

- a) $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$.
- b) $[\text{Ni}^{2+}]p_{[\text{CO}_2]}/[\text{H}^+]^2$.
- c) $p_{[\text{CO}_2]}$.
- d) $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{NiCO}_3]$.
- e) $[\text{NiCO}_3]/[\text{Ni}^{2+}]$.

2. Izračunati brojnu vrednost konstante ravnoteže za reakciju:



ako je

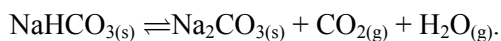
$$[\text{H}_2]=0,0037$$

$$[\text{I}_2]=0,0037$$

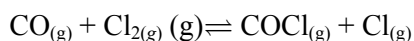
$$[\text{HI}]=0,0276$$

Prokomentarisati dobijenu vrednost.

3. Napisati konstantu ravnoteže za sledeću reakciju:



4. Reakcija koja se odigrava u smeru ka proizvodima i reakcija ka reaktantima smatra se elementarnom reakcijom za reakciju:



Na 25 °C brzina reakcije za reakciju koja se odigrava u pravcu reaktantata je $1,4 \times 10^{-28} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a reakcija koja se odigrava u pravcu ka reaktantima $9,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Koja je brojna vrednost konstante ravnoteže za ovu reakciju na 25 °C?