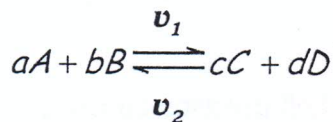


# HEMIJSKA RAVNOTEŽA

Hemijske reakcije se mogu podeliti na **nepovratne (ireverzibilne)** kod kojih se reakcija odigrava samo u jednom smeru i **povratne (reverzibilne)** koje istovremeno teku u oba smera. Broj ovih drugih je znatno veći. Posmatra li se povratna reakcija:



gde su  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  stehiometrijski koeficijenti učesnika i proizvoda reakcije, dok su izrazi za brzinu polazne reakcije  $v_1$ , i brzinu povratne reakcije  $v_2$ , po Zakonu o dejstvu masa:

$$v_1 = k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$$

$$v_2 = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$$

Brzina polazne reakcije  $v_1$  je u početku najveća, i tokom vremena se smanjuje, jer opadaju koncentracije reaktanata  $A$  i  $B$ . Brzina povratne reakcije  $v_2$  raste tokom vremena, jer rastu koncentracije proizvoda  $C$  i  $D$ . U jednom trenutku se brzine polazne i povratne reakcije izjednače, tj. uspostavlja se stanje **dinamičke ravnoteže**. Stiče se prividan utisak kao da je u tom stanju reakcija završena, tj. da reaktanti dalje ne reaguju. Od tog momenta na dalje koncentracije komponenti  $A$ ,  $B$ ,  $C$  i  $D$  se ne menjaju (ravnotežne koncentracije), jer obe reakcije, polazna i povratna, teku istom brzinom, ali u suprotnim smerovima.

Za stanje dinamičke ravnoteže, tj. za  $v_1 = v_2$ , može se napisati da je:

$$k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$$

odnosno:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

gde je količnik  $k_1/k_2$  konstanta i naziva se **konstanta ravnoteže ( $K$ )**. Ova konstanta zavisi samo od temperature. Brojčana vrednost konstante  $K$  određuje položaj ravnoteže. Što je njena vrednost veća, to je ravnoteža više pomerenjena udesno, tj. na stranu stvaranja proizvoda reakcije i obratno.

odnosno kada je  $\sum n = 0$ ,  $K_p = K_c$ .

Za ravnotežne hemijske reakcije važni su uslovi pod kojima se hemijska ravnoteža može pomeriti u željenom smeru. Uticaj promene spoljašnjih uslova (koncentracija, pritisak i temperatura) na hemijsku ravnotežu definisan je **Le Šateljovim (Le Chatelier) principom: Ako se sistemu koji se nalazi u stanju ravnoteže promeni jedan od spoljašnjih uslova, ravnoteža se pomera u pravcu poništavanja spoljašnjeg uticaja, tj. vraćanja u prvobitno stanje.** To se manifestuje promenom koncentracije učesnika reakcije, tj. promenom brzine direktne i povratne reakcije te one više nisu jednake.

### Uticaj promene koncentracije učesnika reakcije na pomeranje ravnoteže

Ako se izvrši promena koncentracije bilo koje komponente u homogenom ravnotežnom sistemu, dolazi do promene ravnotežnih koncentracija svih komponenti. Ako se, naprimer, koncentracija jedne komponente u sistemu poveća dodatkom te komponente, ravnoteža se pomera u smeru koji izaziva smanjenje uvećane koncentracije iste, i obratno.

### Uticaj promene pritiska na pomeranje ravnoteže

Ukoliko su supstance koje reaguju i proizvodi reakcije u gasovitoj fazi, promena pritiska utiče na promenu zapremine gasova, a time i na koncentraciju. Povišenje pritiska u skladu sa Le Šateljovim principom pomera ravnotežu reakcije u smeru gde se gradi manji broj molekula, jer manji broj molekula odgovara manjem pritisku i obratno. Kod onih reakcija gde je isti broj molekula učesnika reakcije sa obe strane ravnotežnog sistema, ravnoteža se neće menjati sa promenom pritiska.

## Uticaj promene temperature na pomeranje ravnoteže

Kako su sve hemijske reakcije praćene energetskim promenama, tj. oslobađanjem toplote (egzotermne) ili utroškom toplote (endotermne), promena temperature utiče na ravno-težno stanje. Povišenjem temperature ravnoteža se pomera na stranu vezivanja toplote, a sniženje temperature pomera ravnotežu na stranu oslobađanja toplote. To znači da će se kod egzotermnih reakcija pri povišenju temperature ravnoteža pomerati u smeru aktiviranja povratne reakcije (smanjenje prinosa reakcije), a sniženje temperature će pogodovati povećanju koncentracije proizvoda reakcije. Kod endotermnih reakcija je obratno.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Ogled 1. Uticaj koncentracije na ravnotežu hemijske reakcije

#### a) *RADI SE U DIGESTORU !*

U jednu epruvetu sipati do 2 cm<sup>3</sup> zasićenog rastvora BaCl<sub>2</sub>, a u drugu istu zapreminu zasićenog rastvora Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. U prvu dodati oko 1 cm<sup>3</sup> cc. HCl, a u drugu istu zapreminu cc. HNO<sub>3</sub>. Objasniti pojavu taloga u oba slučaja.

#### Zapažanja:

b) U epruveti pomešati 10 cm<sup>3</sup> rastvora kalijum-tiocijanata, KNCS, koncentracije 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> sa 10 cm<sup>3</sup> rastvora FeCl<sub>3</sub> iste koncentracije. Obojen rastvor kalijum-heksatiocijanatoferata(III), K<sub>3</sub>[Fe(SCN)<sub>6</sub>], podeliti u šest epruveta. Jednu epruvetu ostaviti za poređenje, a u preostalih pet epruveta dodatkom odgovarajućih reagenasa uočiti promenu boje i zaključiti na koju stranu se pomera ravnoteža:



Dodati reagens	Uočena promena	Pomeranje ravnoteže
1. čvrst KNCS		
2. čvrst KCl		
3. čvrst NaF		
4. rastvor SnCl <sub>2</sub>		
5. rastvor Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		

$$K_{st}([Fe(NCS)_6]^{3-}) = 1,6 \cdot 10^3; K_{st}([FeCl_4]^-) = 1,4 \cdot 10^{-1}; K_{st}([FeF_6]^{3-}) = 1,2 \cdot 10^{16};$$
$$K_{st}([Hg(SCN)_4]^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{21}.$$

Dati obrazloženje za svaki slučaj pomeranja ravnoteže:

1.

2.

3.

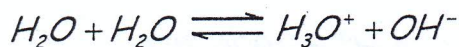
4.

5.

# HEMIJSKA RAVNOTEŽA U HOMOGENOM SISTEMU

## Hemijska ravnoteža u vodi

Molekuli vode su vrlo slabo jonizovani na hidronijumove ( $H_3O^+$ ) i hidroksidne ( $OH^-$ ) jone, tako da se jonska ravnoteža:



može prikazati konstantom:

$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)}{c^2(H_2O)} = 3,3 \cdot 10^{-18} \text{ mol/dm}^3 \quad (\text{na } 25^\circ C)$$

Kako se iz jednačine jonizacije vidi, voda se pri jonizaciji ponaša i kao proton-donor (kiselina) i kao proton-akceptor (baza). Tako je voda kao i sve druge supstance koje pokazuju isto svojstvo, **amfiprotična**. Pošto je ravnotežna koncentracija vode,  $c(H_2O)$ , praktično jednaka njenoj početnoj koncentraciji, sledi da je proizvod  $K \cdot c^2(H_2O) = K_w$  konstantna vrednost i naziva se jonskim proizvodom vode. Vrednost ove konstante na  $25^\circ C$  (gustina vode na ovoj temperaturi iznosi  $0,996 \text{ g/cm}^3$ , a njena koncentracija je  $55,3 \text{ mol/dm}^3$ ) iznosi  $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$  u čistoj vodi:

$$K_w = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

Kako su u čistoj vodi ravnotežne koncentracije  $c(H_3O^+)$  i  $c(OH^-)$  međusobno jednake, voda reaguje neutralno, iz čega sledi da je  $c(H_3O^+) = c(OH^-) = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ .

U rastvorima koji reaguju kiselo  $c(H_3O^+) > c(OH^-)$ , dok je u rastvorima koji reaguju bazno  $c(OH^-) > c(H_3O^+)$ . Otuda sledi da u slučaju kada je  $c(H_3O^+) < 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ , tj.  $c(OH^-) > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ , rastvor reaguje bazno, dok je pri  $c(H_3O^+) > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ , tj.  $c(OH^-) < 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  rastvor kiseo.

Iz praktičnih razloga, umesto koncentracija  $H_3O^+$  i  $OH^-$  jona **Serensen** (Sørensen) je 1909. godine predložio da se koristi vodonični eksponent,  $pH$  ( $pH = -\log c(H_3O^+)$ ), odnosno  $pOH$  ( $pOH = -\log c(OH^-)$ ).

Kada se u jonski proizvod vode uvrste umesto  $c(H_3O^+)$  i  $c(OH^-)$  odgovarajući izrazi ( $c(H_3O^+) = 10^{-pH}$ ;  $c(OH^-) = 10^{-pOH}$ ) dobija se da je:  $pH + pOH = 14$

# Hemijska ravnoteža u vodenim rastvorima kiselina i baza

U vodenim rastvorima kiselina ili baza dolazi do razmene protona (protoliza) između molekula kiseline, HA, ili molekula baze, B, sa molekulom vode, kao amfiprotom. Naime, kiselina HA predaje proton vodi, prelazeći u svoju konjugovanu bazu, dok baza B prima proton od vode, prelazeći u svoju konjugovanu kiselinu, tako da se uspostavljaju sledeće ravnoteže:



Konstante ravnoteža ovih reakcija su:

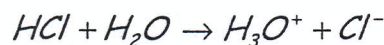
$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA) \cdot c(H_2O)} \quad \text{tj.} \quad K_a = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

$$K = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B) \cdot c(H_2O)}, \quad \text{tj.} \quad K_b = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)}$$

Ove konstante protolize se nazivaju **konstantom jonizacije kiseline ( $K_a$ )**, odnosno **konstantom jonizacije baze ( $K_b$ )**, ili jednostavno kiselinskom, odnosno baznom konstantom, i merilo su jačine kiseline ili baze. Naime, ukoliko je vrednost konstante jonizacije veća, to je kiselina HA jača, a njena konjugovana baza  $A^-$  slabija, tj. baza B jača, a njena konjugovana kiselina  $BH^+$  slabija. Po brojčanoj vrednosti ove konstante, kiseline i baze se obično dele na:

<i>vrlo jake</i>	$K > 10^3$
<i>jake</i>	$10^3 > K > 10^{-2}$
<i>slabe</i>	$10^{-2} > K > 10^{-7}$
<i>vrlo slabe</i>	$K < 10^{-7}$

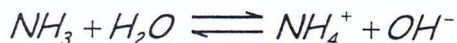
Kod vrlo jakih kiselina i baza ravnoteža jonizacije pomerena je praktično potpuno prema jonima (s leva na desno) npr.:



To znači da u rastvorima jakih kiselina ili baza praktično nema molekula kiseline ili baze kada se rastvore u vodi.

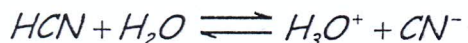
**Stepen jonizacije,  $\alpha$**  (predstavlja odnos između količine jonizovanih molekula i celokupne količine molekula elektrolita), i kod jakih kiselina i baza iznosi 70-100 %.

Kod slabijih kiselina i baza samo je manji deo molekula jonizovan ( $\alpha < 30$  %), pa se reakcija jonizacije neizostavno prikazuje kao povratni proces, tj. ravnotežnom jednačinom, napr.:



Ako se rastvoru amonijaka doda rastvor neke amonijum-soli, npr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , koji je praktično potpuno jonizovan ( $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ), prisustvo povećane koncentracije  $\text{NH}_4^+$ -jona utiče na ravnotežu jonizacije amonijaka pomerajući je ulevo, odnosno suzbija se njegova jonizacija.

Do suzbijanja jonizacije došlo bi i u rastvoru slabe kiseline napr.  $\text{HCN}$ :



ako bi se u ovom rastvoru povećala koncentracija  $\text{CN}^-$ -jona dodatkom neke cijanidne soli, npr.  $\text{NaCN}$  ( $\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$ ). Jonizacija slabe baze ili slabe kiseline mogla bi se suzbiti i dodatkom u prvom slučaju jake baze, a u drugom jake kiseline.

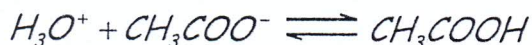
Prema tome, može se zaključiti da se **jonizacija slabe kiseline** ili **slabe baze može suzbiti dodatkom velike koncentracije jona koji je zajednički sa jonom slabo jonizovane supstance**.

U praksi često treba održavati konstantnu pH vrednost rastvora tokom reakcije u slučaju dodatka manje količine jake kiseline ili jake baze. Ovo se može postići korišćenjem **puferskih rastvora**, čije je svojstvo da održavaju praktično nepromenjenu pH vrednost rastvora. Pufersko svojstvo imaju upravo prethodno diskutovane smeše koje u rastvoru pored slabe kiseline sadrže i jone njene konjugovane baze, ili pored slabe baze sadrže i jone njene konjugovane kiseline.

Pufersko dejstvo ovakvih rastvora može se objasniti na primeru acetatnog pufera koji se sastoji od sirćetne kiseline i natrijum-acetata. U vodenom rastvoru je tada prisutna jonizacija:



Doda li se ovakvom rastvoru manja količina neke jake kiseline, dolazi do protolize između dodatih  $\text{H}_3\text{O}^+$ -jona i  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -jona puferske smeše (baze) i u rastvoru **raste koncentracija slabo jonizovane kiseline**:



Ako se pak, u puferski rastvor doda manja količina neke jake baze dolazi do protolize između  $\text{OH}^-$ -jona dodate baze i sirćetne kiseline, čime se **smanjuje koncentracija slabo jonizovane kiseline**:



Pošto u oba slučaja dolazi do **promene koncentracije slabo jonizovane kiseline, pH rastvora se ne menja bitno.**

Ako se puferskom rastvoru doda **veća količina** jake kiseline ili jake baze tako da posle reakcije sa odgovarajućom komponentom pufera preostane višak dodate kiseline ili baze, dolazi do velike promene pH vrednosti. Otuda količina dodate kiseline mora biti manja od količine konjugovane baze puferskog rastvora, a količina dodate baze manja od količine konjugovane kiseline puferskog rastvora. "Kapacitet" pufera je dakle ograničen koncentracijama supstanci koje ga čine.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Ogled 1. Određivanje kiselo-baznog svojstva rastvora pomoću indikatora

- ✓ a) U dve epruvete sipati po malo rastvora HCl ( $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ). Zatim u jednu dodati 2-3 kapi metiloranža, a u drugu 2-3 kapi fenolftaleina. Uočiti boje indikatora.
- ✓ b) Ponoviti prethodni ogled, ali umesto rastvora HCl uzeti rastvor NaOH.
- ✓ c) Ponoviti prethodni ogled, ali umesto rastvora NaOH uzeti destilovanu vodu.

Imajući u vidu opseg pH u kojem metiloranž, odnosno fenolftalein menja boju (*tabela 8.1.*), odrediti približne pH vrednosti ovih rastvora, odnosno vode, i zajedno sa uočenom bojom uneti u tabelu.

Rastvor	Interval pH	Boja indikatora	
		Metiloranž	Fenolftalein
HCl			
NaOH			
H <sub>2</sub> O			

Tabela 8.1. Kiselo-bazni indikatori

Trgovačko ime	Priroda indikatora*	pH-interval	Promena boje
Timolplavo	K	1,2-2,8 8,0-9,6	CRVENA / ŽUTA ŽUTA / PLAVA
Metiloranž	B	3,1-4,4	CRVENA / ŽUTO-NARANDŽASTA
Metilcrveno	B	4,2-6,3	CRVENA / ŽUTA
Lakmus	K	5,0-8,0	PLAVA / CRVENA
Bromtimolplavo	K	6,0-7,6	ŽUTA / PLAVA
Fenolftalein	K	8,2-10,0	BEZBOJNA / CRVENO-LJUBIČASTA
Timolftalein	K	9,3-10,5	BEZBOJNA / PLAVA
Alizarin žuto	B	10,1-12,0	ŽUTA / CRVENO-MRKA

\*K-kiselina; B-baza.



## Ogled 2. Jonizacija jakih i slabih elektrolita

a) U jednu epruvetu sipati malo rastvora HCl ( $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ), a u drugu malo rastvora  $\text{CH}_3\text{COOH}$  iste koncentracije. Pomoću univerzalne indikatorske hartije odrediti pH vrednost ovih rastvora. **Indikatorsku hartiju ne ubacivati u epruvete, već staklenim štapićem staviti kap-dve rastvora na komadić indikatorske hartije.** Izvesti zaključak o jačini ovih kiselina.

Rastvor HCl:  $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$

Rastvor  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$

HCl je \_\_\_\_\_ kiselina, čija je jonizacija \_\_\_\_\_, a  $\text{CH}_3\text{COOH}$  je \_\_\_\_\_ kiselina čija je jonizacija \_\_\_\_\_.

b) U dve epruvete ubaciti po granulu cinka, pa u prvu dodati oko  $2 \text{ cm}^3$  rastvora HCl ( $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ ), a u drugu oko  $2 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{CH}_3\text{COOH}$  iste koncentracije. Uočiti razliku u količini izdvojenog vodonika u epruvetama. Napisati jednačine reakcija, uporediti ih i dati obrazloženje za uočenu razliku.

Zapažanja:

c) U dve epruvete sipati oko  $1 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{CaCl}_2$ , a zatim u prvu dodati oko  $1 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{NaOH}$  ( $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ ), a u drugu rastvor  $\text{NH}_3(\text{aq})$  iste koncentracije. Obratiti pažnju na različitu količinu nastalog taloga u epruvetama. Napisati jednačine reakcija, uporediti ih i dati odgovarajuće obrazloženje za uočenu razliku.

Zapažanja:

## Ogled 3. Uticaj razblaženja na jonizaciju

U jednu epruvetu sipati malo rastvora  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ ), a u drugu malo rastvora iste kiseline ( $c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ ). Univerzalnom indikatorskom hartijom odrediti pH vrednosti

ovih rastvora. Na osnovu dobivenih vrednosti izvesti zaključak o uticaju razblaženja na stepen jonizacije.

Rastvor  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ )

$\text{pH} =$  \_\_\_\_\_

Rastvor  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ )

$\text{pH} =$  \_\_\_\_\_

Stepen jonizacije je veći u \_\_\_\_\_ rastvoru  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

## Ogled 5. Pripremanje puferskog rastvora i ispitivanje njegovog dejstva

a) Odmeriti  $7,5 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ ) i pomešati sa  $7,5 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{CH}_3\text{COONa}$  iste koncentracije. Odrediti pH vrednost puferske smeše univerzalnom indikatorskom hartijom, a dobivene podatke uneti u tabelu. Zatim sadržaj epruvete podeliti na tri jednaka dela:

- u prvu epruvetu dodati  $1 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{HCl}$  ( $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ );
- u drugu epruvetu dodati  $1 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ );
- u treću epruvetu dodati  $1 \text{ cm}^3$  cc.  $\text{HCl}$  (**RADI SE U DIGESTORU!**).

Sve tri epruvete promućkati i odrediti pH rastvora, a dobivene podatke uneti u tabelu. Poređenja radi odrediti pH i u vodenim rastvorima  $\text{HCl}$  i  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ).

<i>Rastvor</i>	<i>pH</i>
<i>Pufer</i>	
<i>pufer + HCl (<math>c = 0,1 \text{ mol/dm}^3</math>)</i>	
<i>pufer + NaOH (<math>c = 0,1 \text{ mol/dm}^3</math>)</i>	
<i>pufer + cc. HCl (<math>c \approx 11 \text{ mol/dm}^3</math>)</i>	
<i>HCl (<math>c = 0,1 \text{ mol/dm}^3</math>)</i>	
<i>NaOH (<math>c = 0,1 \text{ mol/dm}^3</math>)</i>	

Izvesti **zaključak** o dejstvu pufera: