

SADRŽAJ PREDMETA

PREDAVANJA

~ PRINCIPI HEMIJSKE RAVNOTEŽE

~ KISELINE, BAZE I SOLI

RAVNOTEŽA U VODENIM RASTVORIMA

~ RAVNOTEŽA U HETEROGENIM SISTEMIMA

SLABO RASTVORLJIVA JEDINJENJA – PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI

~ KOORDINACIONA JEDINJENJA

~ REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE

~ HEMIJA ELEMENATA

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Primer heterogene ravnoteže čvrsto-tečno: čvrsta supstanca i njen zasićen rastvor

Razmatračemo teško rastvorna jedinjenja, praktično nerastvorljiva u vodi

Primer: 1 g BaSO_4 u 1 dm^3 vode

BaSO_4 će se vrlo malo rastvariti u vodi (0,0025 g) pri čemu se uspostavlja ravnoteža:



Izraz za konstantu navedene heterogene ravnoteže:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

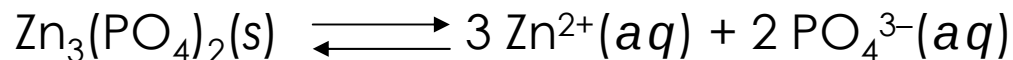
Izraz za proizvod rastvorljivosti K_s



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$$



$$K_s = [\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9,1 \cdot 10^{-33}$$



$$K_s = [\text{M}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y$$

Vrednosti proizvoda rastvorljivosti K_s

22

Opšta hemija I

Tablica 12. Proizvod rastvorljivosti teško rastvornih elektrolita (na 25 °C).

ELEKTROLIT	K_s	ELEKTROLIT	K_s
Ag_3AsO_4	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ag}_2\text{O} (\text{Ag}^+ + \text{OH}^-)^\dagger$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
AgBr	$3,3 \cdot 10^{-13}$	AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$
Ag_2CO_3	$8,1 \cdot 10^{-12}$	Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Ag_2CrO_4	$9,0 \cdot 10^{-12}$	Ag_2SO_4	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Ag_2S	$1,0 \cdot 10^{-49}$
AgCN	$1,2 \cdot 10^{-16}$	AgSCN	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$1,6 \cdot 10^{-41}$		
AlAsO_4	$1,6 \cdot 10^{-16}$	AlPO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$		
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	AuCl_3	$3,2 \cdot 10^{-25}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$\text{Au}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-53}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	AuI_3	$1,0 \cdot 10^{-46}$
AuBr_3	$4,0 \cdot 10^{-36}$		
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^\ddagger$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$	BaSeO_4	$2,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^\ddagger$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$
BaCrO_4	$2,0 \cdot 10^{-10}$	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvorljivost na osnovu K_s

Rastvorljivost malo rastvorne soli se izražava molarnom koncentracijom (mol dm^{-3})



Rastvorljivost BaSO_4 : $c(\text{BaSO}_4) = S$

Stehiometrija: $c(\text{BaSO}_4) = S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

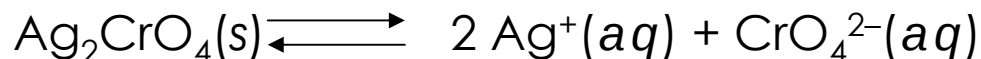
Količina BaSO_4 u 1 dm^3 rastvora: $n(\text{BaSO}_4) = c(\text{BaSO}_4) V = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Masa BaSO_4 u 1 dm^3 rastvora: $m(\text{BaSO}_4) = n M = 0,0025 \text{ g} = 2,5 \text{ mg}$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvorljivost na osnovu K_s

Izračunati rastvorljivost Ag_2CrO_4



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 9,0 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{Stehiometrija: } c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = S = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{[\text{Ag}^+]}{2}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 S \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = S$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2 S)^2 S = 4 S^3 = 9,0 \cdot 10^{-12}$$

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9,0 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Količina Ag_2CrO_4 u 1 dm^3 rastvora: $n(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) V = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Masa Ag_2CrO_4 u 1 dm^3 rastvoru: $m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = n M = 0,043 \text{ g} = 43 \text{ mg}$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvorljivost na osnovu K_s



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} > K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 9,0 \cdot 10^{-12}$$

$$c(\text{BaSO}_4) = S = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} < c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = S = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Masa BaSO_4 u 1 dm^3 rastvora:

$$m(\text{BaSO}_4) = 2,5 \text{ mg}$$

Masa Ag_2CrO_4 u 1 dm^3 rastvora:

$$m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 43 \text{ mg}$$

Preko vrednosti K_s mogu se upoređivati po rastvorljivosti samo soli istog tipa (koje sadrže jednak broj jona)

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Uslovi pri kojima dolazi do pojave taloga

Ako su u rastvor uneti M^{y+} - i A^{x-} -joni, da li će doći do stvaranja taloga?



Reakcioni količnik
ili
proizvod jonskih
koncentracija (Q)

$$Q = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

$Q > K_s$ dolazi do taloženja

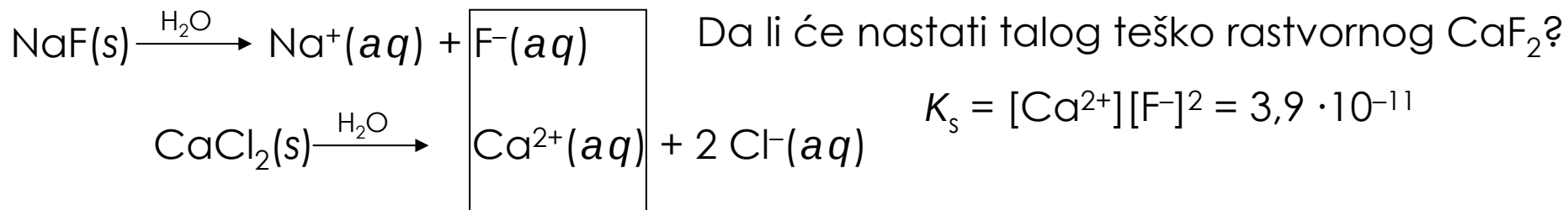
$Q < K_s$ nema taloženja

$Q = K_s$ rastvor je upravo zasićen

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Uslovi pri kojima dolazi do pojave taloga

Rastvaraju se i mešaju rastvori CaCl_2 i NaF :



I slučaj:

Koncentracije Ca^{2+} i F^-
su $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (1,0 \cdot 10^{-4})^3 = 1,0 \cdot 10^{-12}$$

$Q < K_s$ ne dolazi do taloženja CaF_2

II slučaj:

Koncentracije Ca^{2+} i F^-
su $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (1,0 \cdot 10^{-3})^3 = 1,0 \cdot 10^{-9}$$

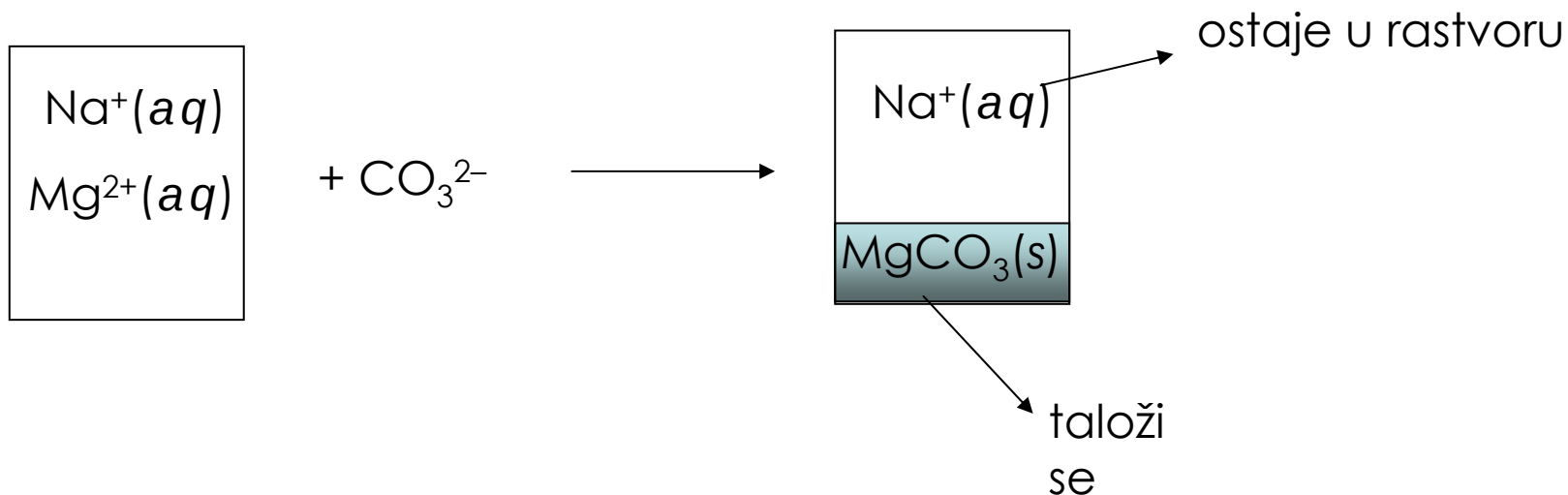
$Q > K_s$ dolazi do taloženja CaF_2

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Selektivno taloženje

Kako razdvojiti Na^+ - i Mg^{2+} -jone koji se nalaze u rastvoru?

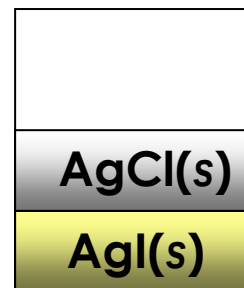
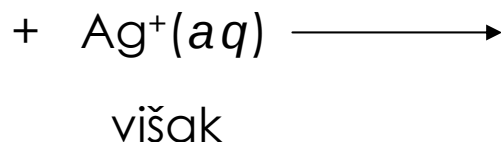
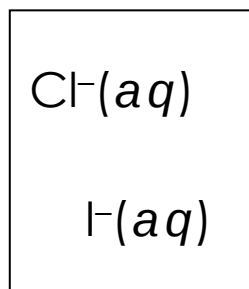
Na^+ ne gradi teško rastvorna jedinjenja u prisustvu npr. CO_3^{2-} - i OH^- -jona



HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Selektivno taloženje

Da li se mogu razdvojiti Cl^- i I^- -joni dodatkom Ag^+ -jona?



$$K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$K_s(\text{AgCl})$ i $K_s(\text{AgI})$ se dosta razlikuju;
 AgI je manje rastvoran od AgCl i
on će se pre istaložiti pri
postepenom dodavanju Ag^+ -jona



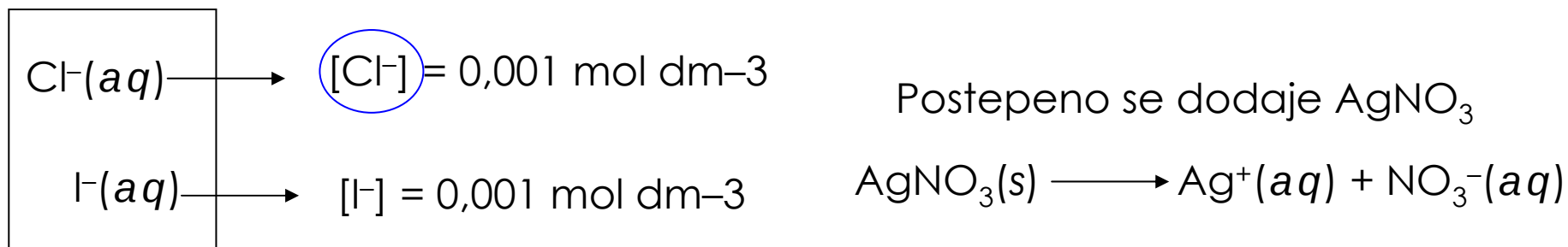
Manje K_s ;
Lakše se taloži

$K_s(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Selektivno taloženje

Da li se mogu razdvojiti Cl^- i I^- -joni dodatkom Ag^+ -jona?



Pri kojoj koncentraciji Ag^+ dolazi do taloženja AgI ?

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{0,001} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{potrebna da počne taloženje AgI}$$

Da li je ova koncentracija Ag^+ dovoljna da se taloži AgCl ?

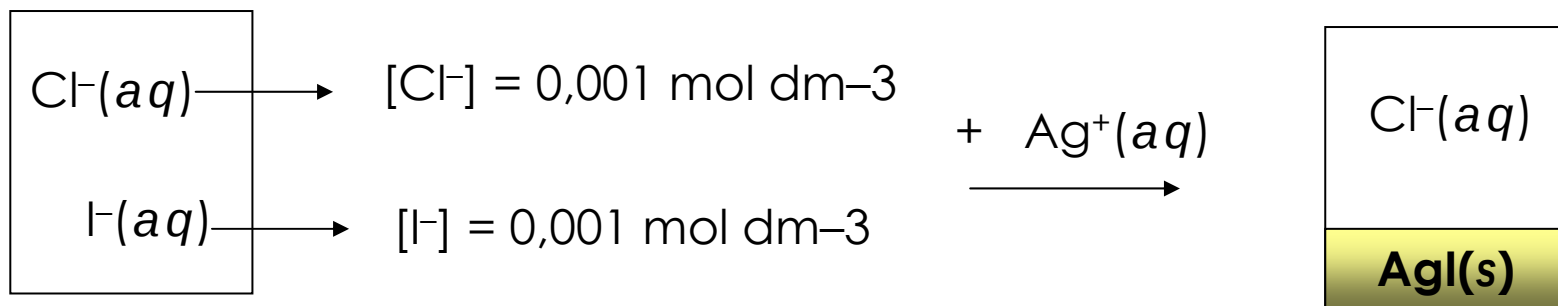
$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,5 \cdot 10^{-13} \cdot 0,001 = 1,5 \cdot 10^{-16} < K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

AgCl se ne taloži;
 Cl^- -joni ostaju u rastvoru

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Selektivno taloženje

Da li se mogu razdvojiti Cl^- i I^- -joni dodatkom Ag^+ -jona?



taloži se za $[\text{Ag}^+] > 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$

Pri kojoj koncentraciji Ag^+ dolazi do taloženja AgCl ?

$$K_s (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

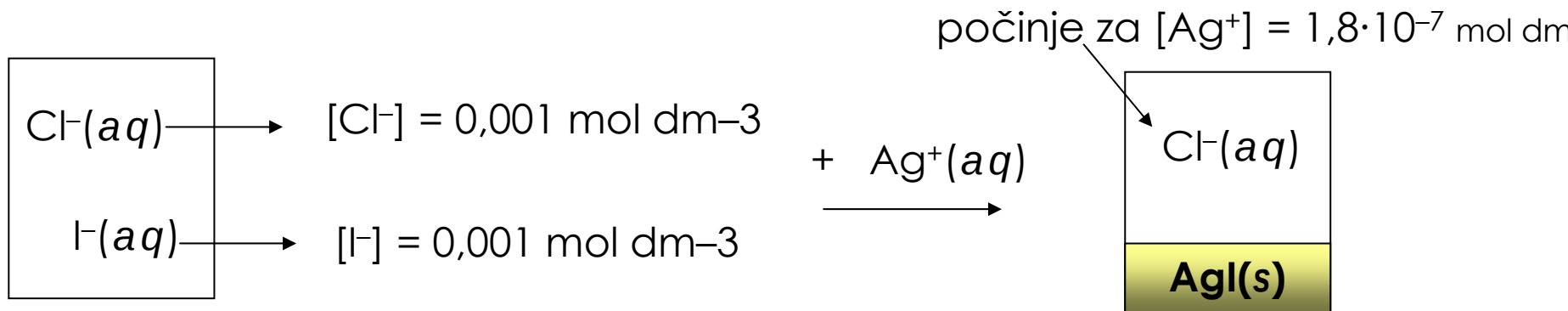
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s (\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,001} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

potrebna da počne
taloženje AgCl

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Selektivno taloženje

Da li se mogu razdvojiti Cl^- i I^- -joni dodatkom Ag^+ -jona?



taloži se za $[\text{Ag}^+] > 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$

Koliko se AgI staložilo kada je počelo taloženje AgCl ?



$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

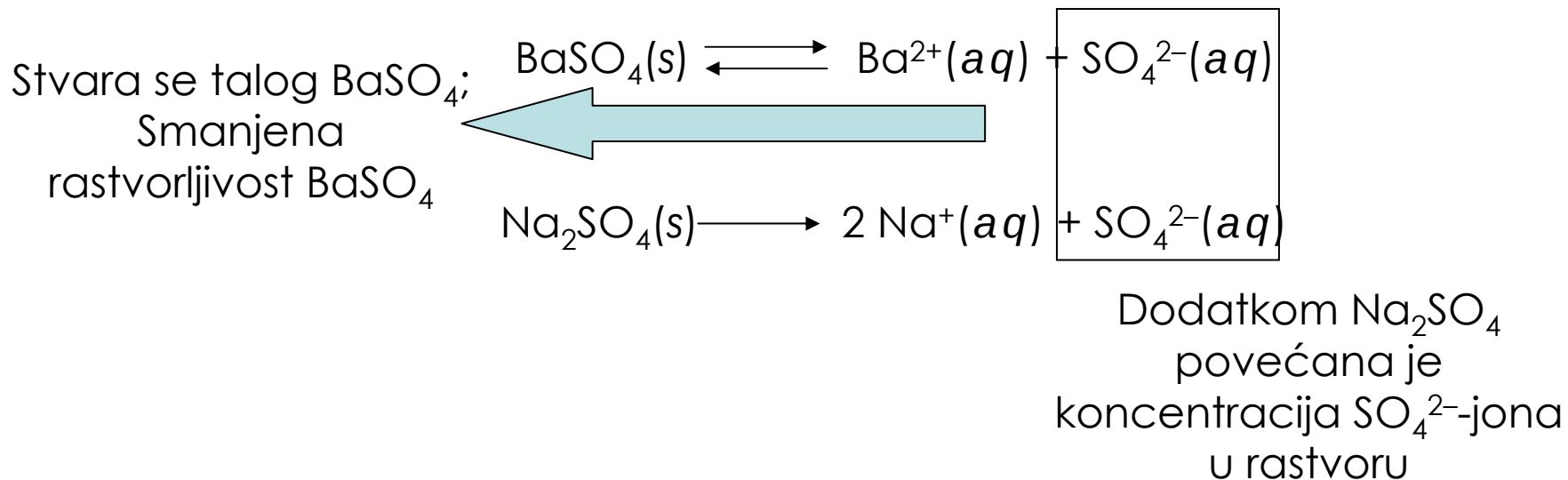
AgCl počinje da se taloži za $[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

I^- ostalo u rastvoru: $[\text{I}^-] = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$

% I^- ostao u rastvoru $\frac{8,3 \cdot 10^{-10}}{0,001} \cdot 100 = 0,000083 \%$ Staloženo: 99,999417 %

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Uticaj zajedničkog jona i rastvorljivost



HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Uticaj zajedničkog jona i rastvorljivost



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} \quad c(\text{BaSO}_4) = S = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

u čistoј vodi

Kolika je rastvorljivost BaSO_4 u rastvoru Na_2SO_4 koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$?

TABELA RAVNOTEŽE

	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	
početna koncentracija, [] _o	0,00	0,10
promena koncentracije, Δ[]	+ s	+ s
ravnotežna koncentracija, [] _r	s	0,10 + s

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot (0,10 + s) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Aproksimacija: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ukupna}} = 0,10 + s \approx 0,10 \text{ mol dm}^{-3} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{iz Na}_2\text{SO}_4}$

Koncentracija SO_4^{2-} jona iz BaSO_4 se može zanemariti

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Uticaj zajedničkog jona i rastvorljivost



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} \quad c(\text{BaSO}_4) = S = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ u čistoј vodi}$$

Kolika je rastvorljivost BaSO_4 u rastvoru Na_2SO_4 koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$?

TABELA RAVNOTEŽE

$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$		
početna koncentracija, $[]_o$	0,00	0,10
promena koncentracije, $\Delta[]$	$+s$	$+s$
ravnotežna koncentracija, $[]_r$	s	$0,10 + s$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot 0,10 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$s = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{BaSO}_4) = s = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Uticaj zajedničkog jona i rastvorljivost



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Rastvorljivost u čistoj vodi:

$$c(\text{BaSO}_4) = s = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Rastvorljivost u rastvoru Na_2SO_4 koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$:

$$c(\text{BaSO}_4)_1 = s = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

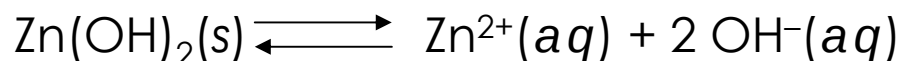
Rastvorljivost se smanjila:

$$\frac{c(\text{BaSO}_4)}{c(\text{BaSO}_4)_1} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{1,1 \cdot 10^{-9}} \approx 9500 \text{ puta}$$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

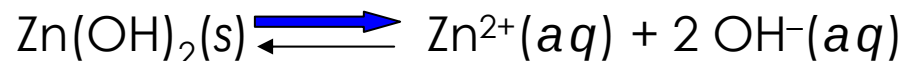
Rastvaranje taloga

Smanjenjem koncentracije odgovarajućih jona u rastvoru



Dodatkom jona ili molekula koji sa Zn^{2+} grade stabilne komplekse Zn^{2+} -jona;
stvaranje kompleksa

Dodatkom kiseline smanjuje se koncentracija OH^- -jona

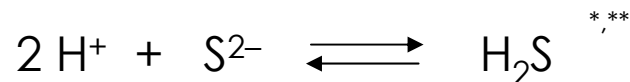
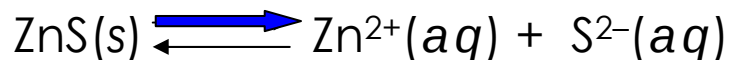
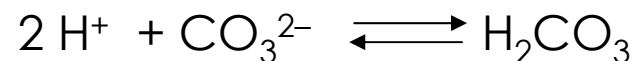
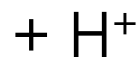
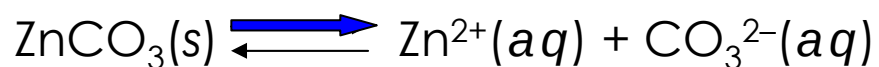
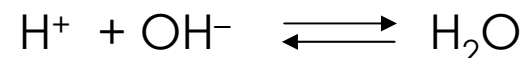
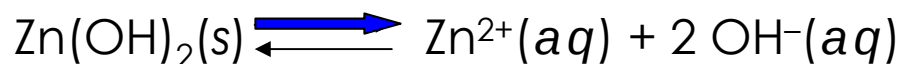


Rastvaranje taloga

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvaranje taloga dodatkom jake kiseline

Smanjenje koncentracije
anjona reakcijom:



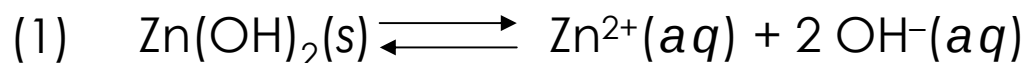
Kiselina reaguje sa anjonom koji ima bazna svojstva

* Zanemarena hidroliza S^{2-}

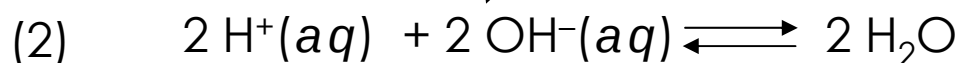
** Postoje izuzeci kod vrlo teško rastvornih sulfida

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

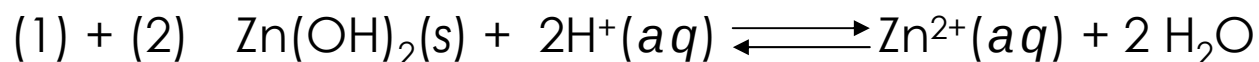
Rastvaranje taloga dodatkom jake kiseline



$$K_1 = K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$



$$K_2 = \frac{1}{K_w^2}$$



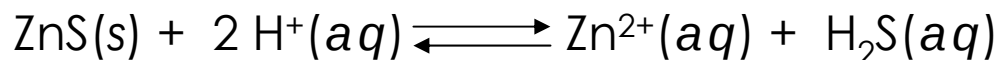
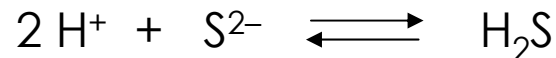
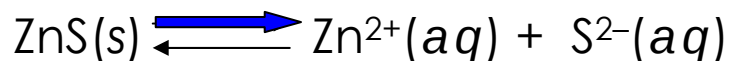
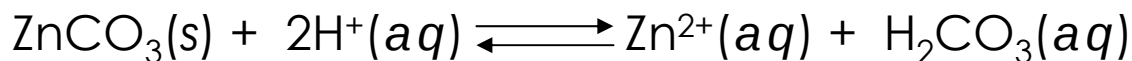
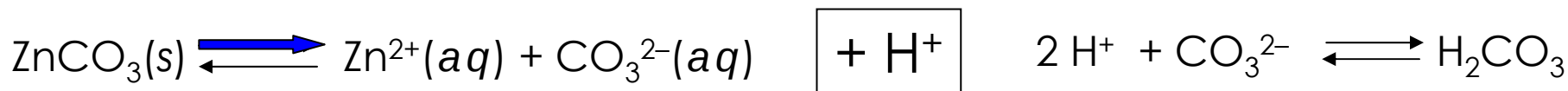
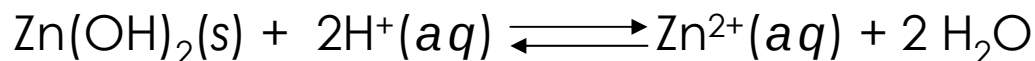
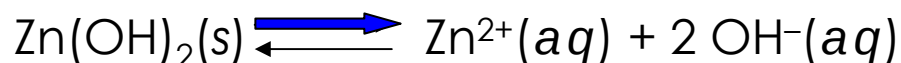
$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = \frac{K_s [\text{za Zn(OH)}_2]}{K_w^2} = \frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{(1,0 \cdot 10^{-14})^2} = 4,5 \cdot 10^{11}$$

Velika vrednost K_3 pokazuje da je Zn(OH)_2 rastvoran u jakoj kiselini

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvaranje taloga dodatkom jake kiseline

Zbirne jednačine

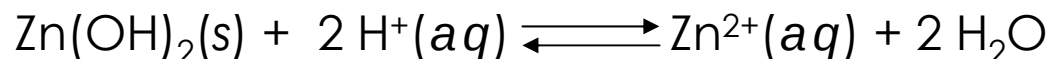


Smanjenje koncentracije
anjona reakcijom:

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvaranje taloga dodatkom jake kiseline

Izračunati rastvorljivost cink-hidroksida u kiselini pri pH = 5,00.

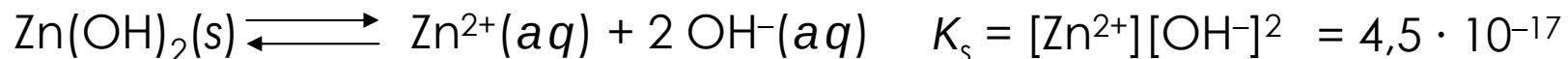


$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 4,5 \cdot 10^{11}$$

Ravnotežna koncentracija H⁺-jona: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

rastvorljivost Zn(OH)₂ $[\text{Zn}^{2+}] = K \cdot [\text{H}^+]^2 = 4,5 \cdot 10^{11} \cdot (1 \cdot 10^{-5})^2 = 45 \text{ mol dm}^{-3}$

Rastvorljivost Zn(OH)₂ u čistoj vodi:



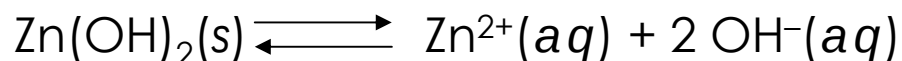
rastvorljivost Zn(OH)₂

$$[\text{Zn}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{4}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

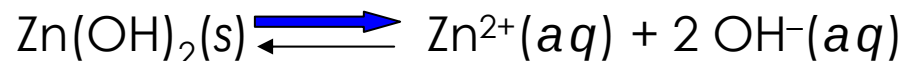
Rastvaranje taloga

Smanjenjem koncentracije odgovarajućih jona u rastvoru



Dodatkom jona ili molekula koji sa Zn^{2+} grade stabilne komplekse Zn^{2+} -jona;
stvaranje kompleksa

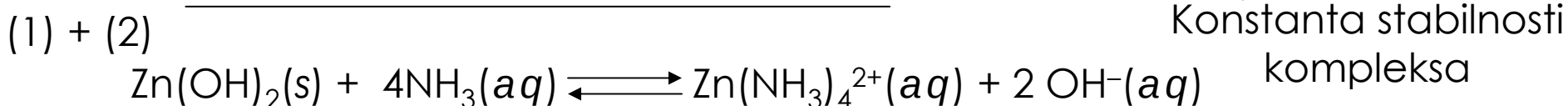
Dodatkom kiseline smanjuje se koncentracija OH^- -jona



Rastvaranje taloga

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvaranje taloga stvaranjem kompleksnih jona



$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = K_s [\text{za Zn(OH)}_2] \cdot K_f [\text{za Zn(NH}_3)_4^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-17} \cdot 5,02 \cdot 10^8 = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

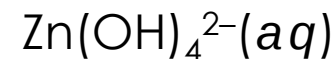
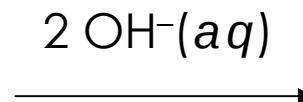
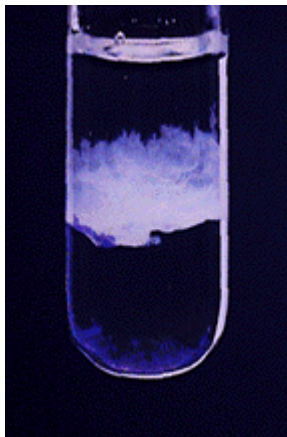
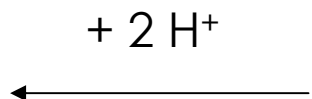
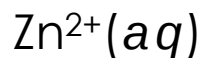
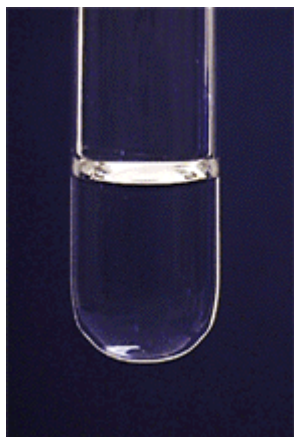
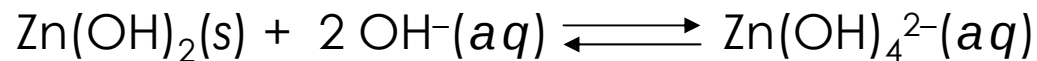
Za ovakve reakcije važi:

$$K = K_s \cdot K_f$$

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvaranje taloga stvaranjem kompleksnih jona

Rastvaranje taloga nastankom kompleksnog jona sa OH^-

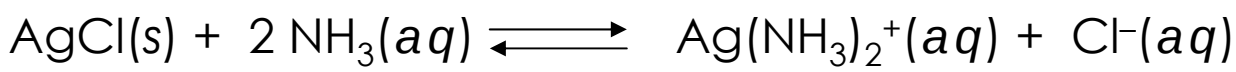


$\text{Zn}(\text{OH})_2$ je amfoteran

HETEROGENA RAVNOTEŽA ČVRSTO-TEČNO

Rastvaranje taloga stvaranjem kompleksnih jona

Primer: Izračunati količinu AgCl koja se može rastvoriti u 1,0 dm³ rastvora amonijaka koncentracije 6,0 mol dm⁻³.



$$K = K_s \cdot K_f$$

$$K = \frac{[\text{Ag(NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

TABELA RAVNOTEŽE

	$\text{AgCl(s)} + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag(NH}_3)_2^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$		
početna koncentracija, [] _o	6,0	0,0	0,0
promena koncentracije, Δ[]	- 2x	+ x	+ x
ravnotežna koncentracija, [] _r	6,0 - 2x	x	x

$$K = \frac{x \cdot x}{(6,0 - 2x)^2} = 3,1 \cdot 10^{-3} \quad x = 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$$

Rastvorljivost AgCl u 1 dm³ rastvora je 0,30 mol