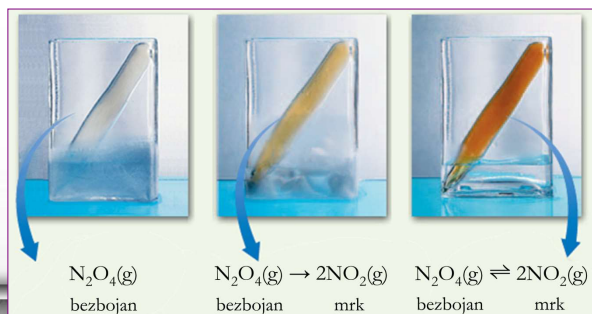


HEMIJSKA RAVNOTEŽA

DINAMIČKA RAVNOTEŽA

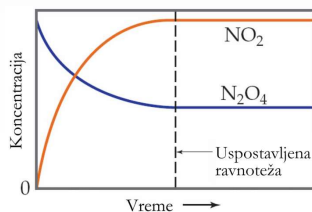
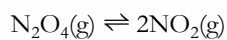
- U toku hemijske reakcije → koncentracije reaktanata opadaju, koncentracije proizvoda reakcije rastu.
- Posle nekog vremena od početka reakcije → nema merljive promene koncentracije reaktanata ili proizvoda (u zatvorenom sistemu).
- Takvo stanje sistema je **RAVNOTEŽNO STANJE → HEMIJSKA RAVNOTEŽA ($\rightleftharpoons$)**.
- Koncentracije reaktanata i proizvoda reakcije su **ravnotežne koncentracije**.



© TMF

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

DINAMIČKA RAVNOTEŽA



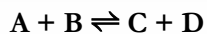
- Hemijska ravnoteža je **dinamička** → i dalje se odigravaju i direktna i suprotna (povratna) reakcija.
- U stanju ravnoteže:
 - brzine direktne i povratne reakcije su jednake,
 - koncentracije reaktanata i proizvoda reakcije su konstantne.

© TMF

2

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

DINAMIČKA RAVNOTEŽA



Direktna reakcija: $A + B \rightarrow C + D$ Povratna reakcija: $C + D \rightarrow A + B$

$$v_{dir} = k_1[A][B]$$

$$v_{pov} = k_2[C][D]$$

$$v_{dir} = v_{pov}$$

$$k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad \text{izraz za konstantu ravnoteže}$$

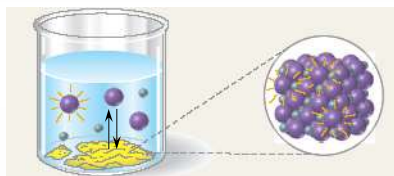
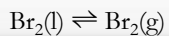
HEMIJSKA RAVNOTEŽA

DINAMIČKA RAVNOTEŽA

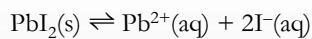
- Homogena ravnoteža – ako su reaktanti i proizvodi reakcije u istoj fazi
- Heterogena ravnoteža – ravnoteža se uspostavlja između više faza



tečnost $\rightleftharpoons$ para



talog $\rightleftharpoons$ rastvor



HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

▪ u homogenim sistemima (smešama gasova, rastvorima)



*ravnotežne
koncentracije*

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

g ili aq!

~~s:1~~

jedinica: $(\text{mol m}^{-3})^{\Sigma \nu}$ – **ZA GASOVE**, $(\text{mol dm}^{-3})^{\Sigma \nu}$ – **ZA RASTVORE**

$$\Sigma \nu = (c + d) - (a + b)$$

*ravnotežni
parcijalni pritisci*

$$K_p = \frac{p(C)^c p(D)^d}{p(A)^a p(B)^b}$$

jedinica: $(\text{Pa})^{\Sigma \nu}$ – **ZA GASOVE**

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

▪ u homogenim sistemima

$$K_p = \frac{p(C)^c p(D)^d}{p(A)^a p(B)^b}$$

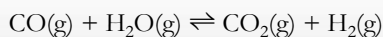
$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V} RT = cRT$$

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{\{(c+d)-(a+b)\}}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma \nu}$$

$$\Sigma \nu = 0 \Rightarrow K_p = K_c$$

PRIMER?



HEMIJSKA RAVNOTEŽA

PRIMERI

$$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClO}_2(\text{g})$$

$$K_c = ? \quad K_c = \frac{[\text{ClO}_2]^2}{[\text{Cl}_2][\text{O}_2]^2} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3$$

$$K_p = ? \quad K_p = K_c(RT)^{-1} = \frac{1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3}{8,315 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$$

$$K_c = ? \quad K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 8,8 \cdot 10^{-3}$$

$$K_p = ? \quad K_p = K_c = 8,8 \cdot 10^{-3} \quad \Sigma \nu = 0$$

$$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$$

$$K_c, K_p = ? \quad K_c = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}] \quad K_p = p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S})$$

© TMF

7

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

PRIMERI

$$\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

$$K_c = ? \quad K_c = [\text{NH}_3]^2[\text{CO}_2]$$

$$K_p = ? \quad K_p = p(\text{NH}_3)^2 p(\text{CO}_2)$$

$$2\text{KClO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$$

$$K_c = ? \quad K_c = [\text{O}_2]^3$$

$$K_p = ? \quad K_p = p(\text{O}_2)^3$$

$$\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br}(\text{g})$$

$$K_c = ? \quad K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

$$K_p = ? \quad K_p = \frac{p(\text{Br})^2}{p(\text{Br}_2)}$$

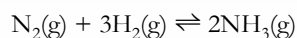
© TMF

8

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

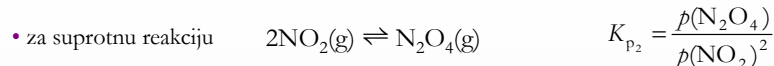
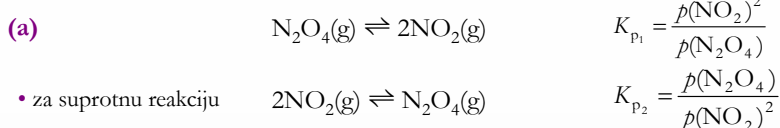
▪ u homogenim sistemima



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2)p(\text{H}_2)^3}$$

▪ Izraz za konstantu ravnoteže zavisi od oblika hemijske jednačine:



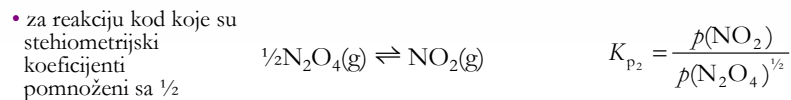
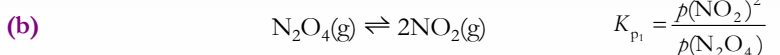
▪ konstanta ravnoteže suprotne reakcije jednaka je recipročnoj vrednosti konstante ravnoteže direktne reakcije

$$K_{p2} = \frac{1}{K_{p1}} \quad K_{p1} K_{p2} = 1$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

▪ u homogenim sistemima



▪ kada se stehiometrijski koeficijenti u hemijskoj jednačini pomnože faktorom n, nova konstanta ravnoteže se dobija stepenovanjem stare konstante ravnoteže faktorom n

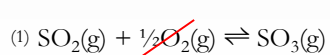
$$K_{p2} = K_{p1}^n$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

▪ u homogenim sistemima

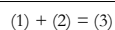
(c)



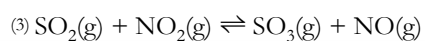
$$K_{p_1} = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)p(\text{O}_2)^{1/2}}$$



$$K_{p_2} = \frac{p(\text{NO})p(\text{O}_2)^{1/2}}{p(\text{NO}_2)}$$



• za složenu reakciju



$$K_{p_3} = \frac{p(\text{SO}_3)p(\text{NO})}{p(\text{SO}_2)p(\text{NO}_2)}$$

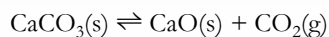
• kada ravnotežna reakcija predstavlja zbir dve ili više reakcija, konstanta ravnoteže ukupne reakcije jednaka je proizvodu konstanti ravnoteža pojedinačnih reakcija

$$K_{p_3} = K_{p_1} K_{p_2}$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

▪ u heterogenim sistemima

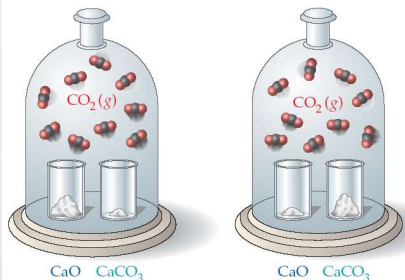


$$K_p = p(\text{CO}_2)$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

g ili aq!

~~s i 1~~

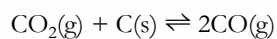
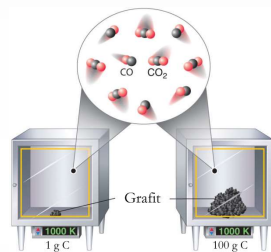


- U izraz za konstantu ravnoteže ne ulaze čvrste supstance i tečnosti zato što:
 - ne utiču na položaj ravnoteže,
 - koncentracija, odnosno parcijalni pritisak im je konstantan, pa su te vrednosti već uključene u vrednost K .
- Bez obzira na promenu količina CaCO_3 i CaO , pritisak CO_2 u sudu se ne menja.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

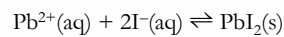
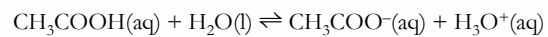
KONSTANTA RAVNOTEŽE

▪ u heterogenim sistemima



$$K_p = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

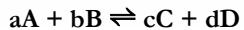
~~K_p~~

$$K_c = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

- Na osnovu **vrednosti (veličine) konstante ravnoteže** može se proceniti:
 - sastav reakcione smeše u stanju ravnoteže,
 - da li je direktna reakcija spontana.



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

$$K_p = \frac{p(\text{C})^c p(\text{D})^d}{p(\text{A})^a p(\text{B})^b}$$

$K \gg 1$

reaktanti

$K \gg 1$

proizvodi

$K \ll 1$

reaktanti

$K \ll 1$

proizvodi

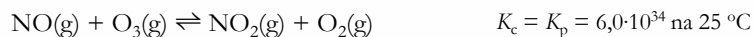
▪ Favorizovana je direktna reakcija.

▪ Favorizovana je povratna reakcija.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

KONSTANTA RAVNOTEŽE

$$K \gg 1$$



- U stanju ravnoteže je velika količina proizvoda reakcije, a zanemarljiva količina reaktanata.
- Direktna reakcija je spontana.

$$K \ll 1$$



- U stanju ravnoteže je velika količina reaktanata, a zanemarljiva količina proizvoda reakcije.
- Direktna reakcija nije spontana.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

LE ŠATELJEVOV PRINCIP

- uticaj promene uslova na sistem u ravnoteži

- Ako se na sistem u ravnoteži deluje promenom nekog od faktora ravnoteže ($c, p, T...$), položaj ravnoteže će se pomeriti u smeru suprotstavljanja promeni...
 - ili...sistem u ravnoteži reaguje na način kojim se ublažava (poništava) dejstvo promene.

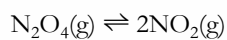
❖ uticaj promene koncentracije – dodatak ili uklanjanje reaktanata ili proizvoda reakcije

- dodatak supstance → mora da se utroši
- uklanjanje supstance → mora da se nadoknadi
- Uspostavlja se novo ravnotežno stanje, pri čemu je K nepromenjeno, a promenile su se sve ravnotežne koncentracije.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

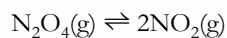
LE ŠATELIJEOV PRINCIP

- Povećanje koncentracije reaktanta → ravnoteža se pomera u desnu stranu, favorizuje se direktna reakcija, troši se dodati reaktant.



Dodatak N_2O_4 →

- Povećanje koncentracije proizvoda reakcije → ravnoteža se pomera u levu stranu, favorizuje se povratna (suprotna) reakcija, troši se dodati proizvod reakcije.

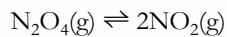


← Dodatak NO_2

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

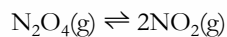
LE ŠATELIJEOV PRINCIP

- Smanjenje koncentracije reaktanta → ravnoteža se pomera u levu stranu, favorizuje se povratna reakcija, stvara se (nadoknađuje) uklonjeni reaktant.



← Uklanjanje N_2O_4

- Smanjenje koncentracije proizvoda reakcije → ravnoteža se pomera u desnu stranu, favorizuje se direktna reakcija, nadoknađuje se uklonjeni proizvod reakcije.



→ Uklanjanje NO_2

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

LE ŠATELIJEVO PRINCIP

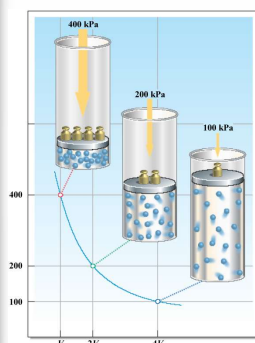
❖ uticaj promene pritiska

- promena **parcijalnih pritisaka** (p_i) reaktanata ili proizvoda reakcije u gasovitom stanju (dodatak ili uklanjanje) ima isti uticaj na položaj ravnoteže kao promena koncentracije ($p_i = c_i RT$):
 - povećanje p_i reaktanta i smanjenje p_i proizvoda reakcije → ravnoteža se pomera u desnu stranu, favorizuje se direktna reakcija;
 - smanjenje p_i reaktanta i povećanje p_i proizvoda reakcije → ravnoteža se pomera u levu stranu, favorizuje se suprotna reakcija.
- promena **ukupnog pritiska** u sistemu $\Leftrightarrow$ promena zapremine:
 - povećanje pritiska $\Leftrightarrow$ smanjenje zapremine;
 - smanjenje pritiska $\Leftrightarrow$ povećanje zapremine.

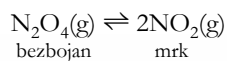
$$p = nRT/V$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

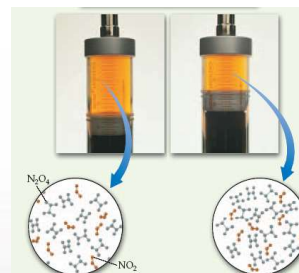
LE ŠATELIJEVO PRINCIP



- povećanje pritiska → potiskivanje klipa → sabijanje sistema → smanjenje zapremine.
- povećanje ukupnog pritiska pomera položaj ravnoteže u smeru u kome nastaje **manja** količina gasova. Smanjenjem ukupne količine gasova smanjuje se ukupni pritisak.

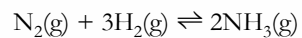


Povećanje p

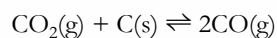


HEMIJSKA RAVNOTEŽA

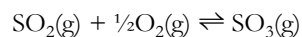
PRIMERI



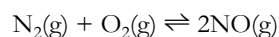
Povećanje p →



Povećanje p ←



Smanjenje p ←



Smanjenje p nema promene

- promena ukupnog pritiska nema uticaj na ravnotežni sistem kod kojeg je $\Sigma \nu = 0$.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

LE ŠATELJEV PRINCIP

❖ uticaj promene temperature

- zavisí od toplotnog efekta reakcije:
 - endotermna reakcija (trošenje toplote) favorizuje se povećanjem t (dovođenjem toplote);
 - egzotermna reakcija (oslobađanje toplote) favorizuje se smanjenjem t (odvođenjem toplote).



Povećanje t →

Smanjenje t ←



HEMIJSKA RAVNOTEŽA

LE ŠATELIJEOV PRINCIP

- Promena t dovodi do pomeranja položaja ravnoteže jer dolazi do **promene vrednosti konstante ravnoteže**, koja zavisi od temperature:

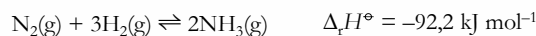
$$K = A e^{-\Delta_r H^\circ / RT}$$

- Promena vrednosti K sa temperaturom:
 - ako je $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ sa povećanjem t favorizuje se suprotna reakcija $\Rightarrow$ ravnoteža se pomera u levu stranu $\Rightarrow$ koncentracija proizvoda reakcije opada, a reaktanata raste $\Rightarrow$ opada vrednost K .
 - ako je $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow$ sa povećanjem t favorizuje se direktna reakcija $\Rightarrow$ ravnoteža se pomera u desnu stranu $\Rightarrow$ koncentracija proizvoda reakcije raste, a reaktanata opada $\Rightarrow$ raste vrednost K .
- Promena koncentracije i pritiska dovodi do pomeranja položaja ravnoteže, ali ne dolazi do promene vrednosti K .

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

PRIMER

- Kako se može povećati prinos amonijaka u reakciji industrijskog dobijanja Haber-Bošovim postupkom?



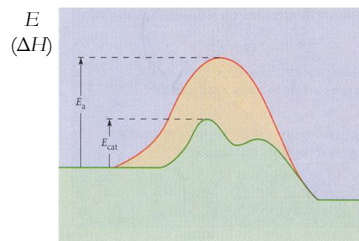
- $\epsilon \Rightarrow$ (ili p_i) uklanjanje amonijaka iz reakcione smeše favorizuje direktnu reakciju. Amonijak se kontinualno odvodi selektivnom kondenzacijom (NH_3 ključa na -33°C , N_2 na -196°C , H_2 na -253°C).
- $p \Rightarrow$ povećanje ukupnog pritiska favorizuje direktnu reakciju. Reakcija se izvodi na visokom pritisku ($\sim 20 \text{ MPa}$).
- $t \Rightarrow$ hlađenjem se favorizuje direktna reakcija, ali je brzina reakcije veoma mala. Povećanje t će ubrzati reakciju, ali vrednost K opada i favorizuje se suprotna reakcija. Kompromis: reakcija se izvodi na povišenoj temperaturi (oko 450°C) uz korišćenje katalizatora (Fe , Al_2O_3 , K_2O).

$$K_p = 0,094 \text{ Pa}^{-2} \text{ na } 25^\circ\text{C}$$

$$K_p = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-2} \text{ na } 450^\circ\text{C}$$

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

UTICAJ KATALIZATORA



Reakciona koordinata

- Katalizator smanjuje E_a i direktne i povratne reakcije.
- Dodatak katalizatora:
 - ne menja vrednost K ,
 - ne dovodi do promene položaja ravnoteže,
 - sistem brže dostiže stanje ravnoteže.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

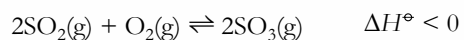
LE ŠATELIJEV PRINCIP

<u>Promena</u>	<u>Pomeranje položaja ravnoteže</u>	<u>Promena konstante ravnoteže, K</u>
Koncentracija	DA	NE
Pritisak	DA	NE
Zapremina	DA	NE
Temperatura	DA	DA
Katalizator	NE	NE

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

PRIMER ISPITNOG PITANJA

- Reakcija dobijanja sumpor-trioksida je ravnotežna reakcija koja se može predstaviti sledećom termohemijskom jednačinom:



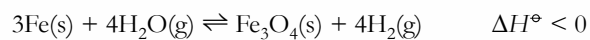
Objasniti kakav će uticaj na količinu dobijenog sumpor-trioksida imati sledeće promene:

- uvođenje kiseonika
- povećanje temperature
- smanjenje zapremine reakcionog suda
- dodatak katalizatora

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

PRIMER ISPITNOG PITANJA

- Napisati izraze za konstante ravnoteže K_c i K_p reakcije prikazane hemijskom jednačinom:



Objasniti kako će sledeće promene uticati na položaj ravnoteže:

- dodatak gvožđa
- smanjenje temperature
- smanjenje pritiska u sudu