

HEMIJSKA RAVNOTEŽA

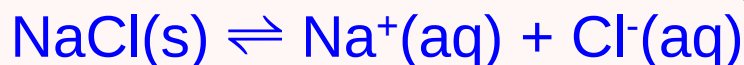
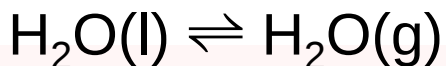


Hemijska ravnoteža se dostiže kada su:

- brzina direktne i povratne reakcije jednake i
- koncentracije reaktanata i proizvoda konstantne



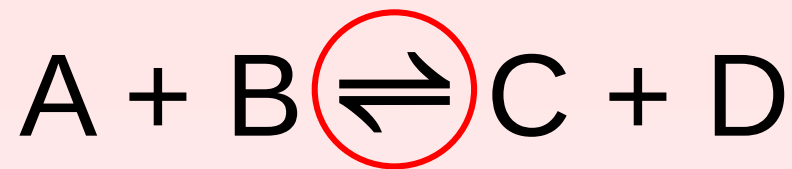
Fizičko-hemijska ravnoteža



©TMF

Hemijska ravnoteža





DINAMIČKA RAVNOTEŽA !!!

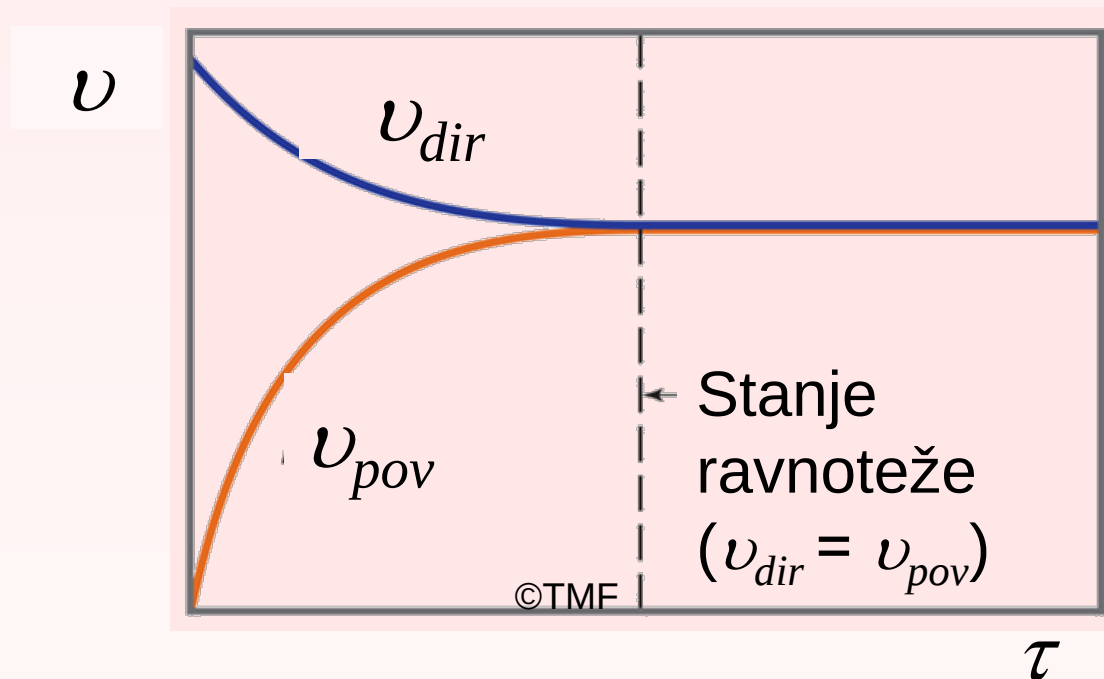


$$v_1 = k_1[A][B]$$

$$v_2 = k_2[C][D]$$

$$\vec{v} = v_{dir} = k_1[A][B]$$

$$\vec{v} = v_{pov} = k_2[C][D]$$



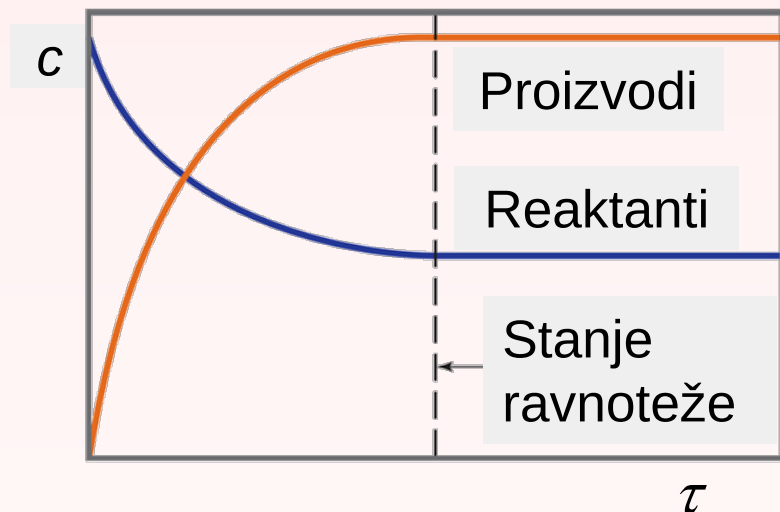
$$\vec{v} = \vec{v}$$

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

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

**Zakon o dejstvu masa,
Guldberg & Waage,
1864.**

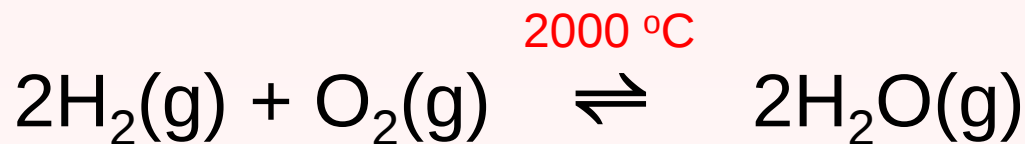
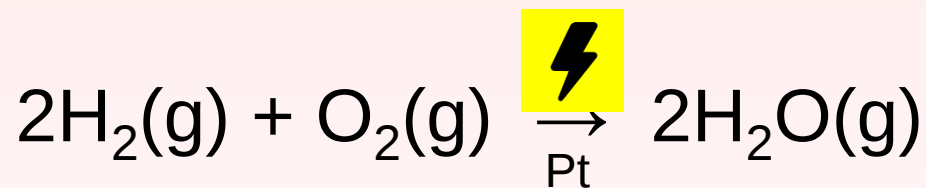
U toku hemijske reakcije, koncentracije reaktanata opadaju, a koncentracije proizvoda rastu. Posle nekog vremena od početka reakcije, **nema** MERLJIVE promene koncentracije reaktanata ili proizvoda. Takvo stanje jeste **RAVNOTEŽNO STANJE SISTEMA - HEMIJSKA RAVNOTEŽA**, a koncentracije su **RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE**.



$$K_1 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[A][B]}{[C][D]} = \frac{1}{K}$$

$$K_1 \cdot K = 1$$

ZNAČAJ RAVNOTEŽE I MALO FILOZOFIJE



HEMIJSKA RAVNOTEŽA U HOMOGENIM SISTEMIMA: rastvori ili smeše gasova



g ili aq !!!

~~sl~~

$$K_c = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}$$

$$\left[(\text{mol m}^{-3})^{\sum \nu_i} \right]$$

za gasove

$$\left[(\text{mol dm}^{-3})^{\sum \nu_i} \right]$$

za rastvore

$$K_p = \frac{p(C)^{\nu_C} p(D)^{\nu_D}}{p(A)^{\nu_A} p(B)^{\nu_B}}$$

$$\left[(\text{Pa})^{\sum \nu_i} \right]$$

za gasove

$$\sum \nu_i = (\nu_C + \nu_D) - (\nu_A + \nu_B)$$

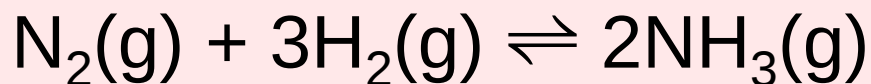
$$pV = nRT \quad p = cRT$$

$$p(A) = c(A)RT \quad p(B) = \dots$$

$$K_p = K_c (RT)^{\sum \nu_i}$$

$$\sum \nu_i = 0 \rightarrow K_p = K_c$$

Značenje vrednosti K ?



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \approx 10^{-5} \quad K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2)p^3(\text{H}_2)}$$

$$\underline{K \gg 1}$$

Ravnoteža je pomerenjena

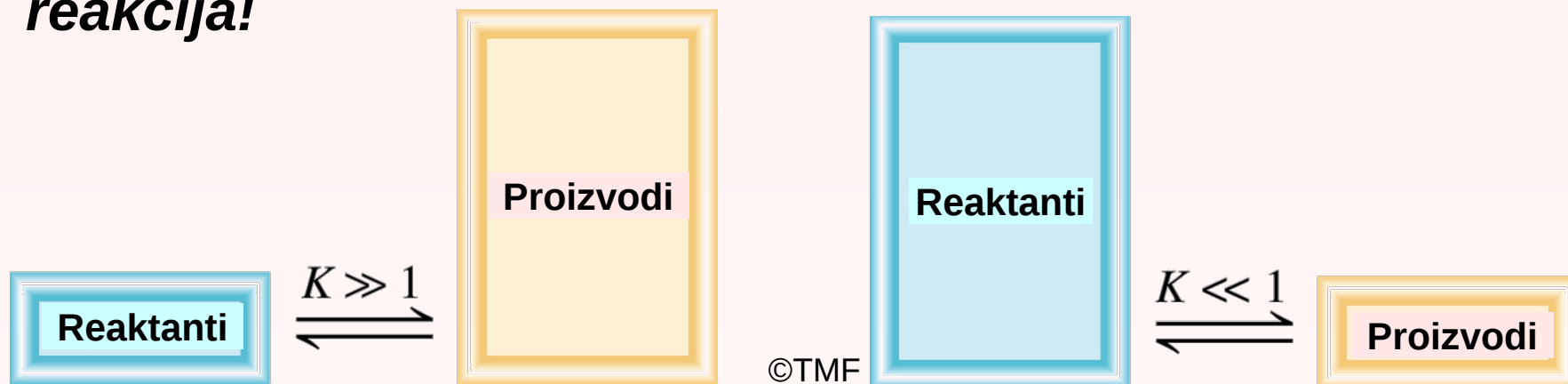
udesno!

Favorizovana je direktna reakcija!

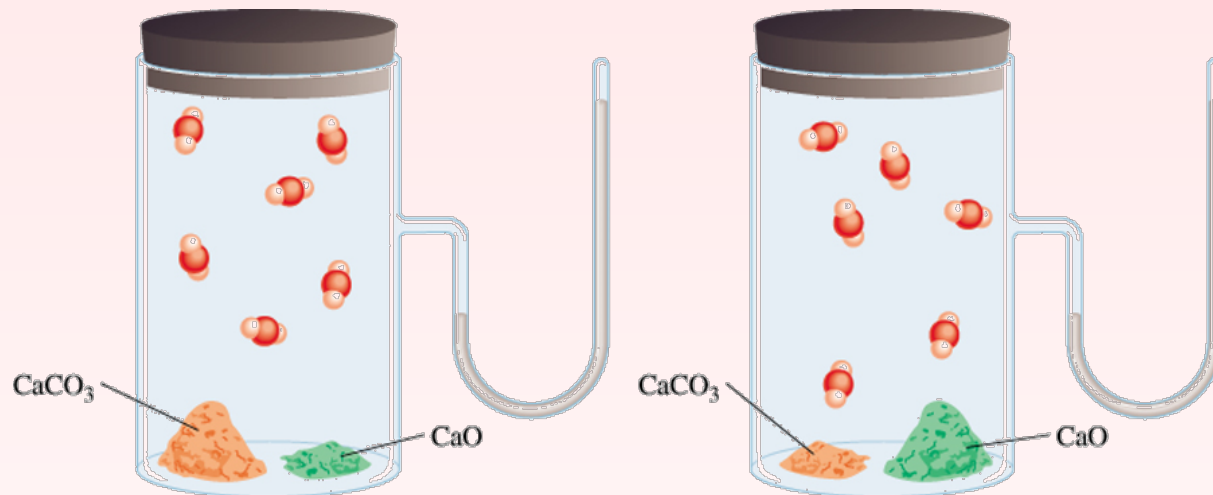
$$\underline{K \ll 1}$$

Ravnoteža je pomerenjena ulevo!

Favorizovana je povratna reakcija!



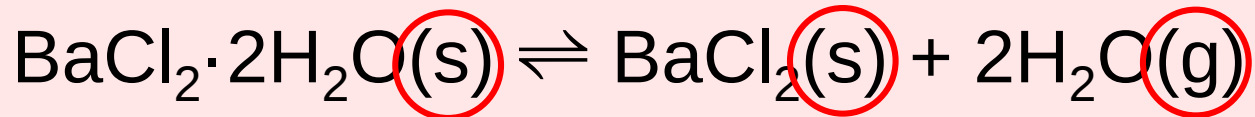
HEMIJSKA RAVNOTEŽA U HETEROGENIM SISTEMIMA



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

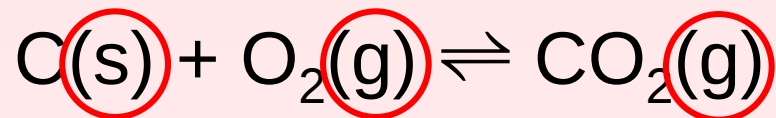
$$K_p = p(\text{CO}_2)$$

**ČVRSTE SUPSTANCE I TEČNOSTI U
POSEBNOJ FAZI NE ULAZE U IZRAZ
ZA KONSTANTU RAVNOTEŽE !!!**



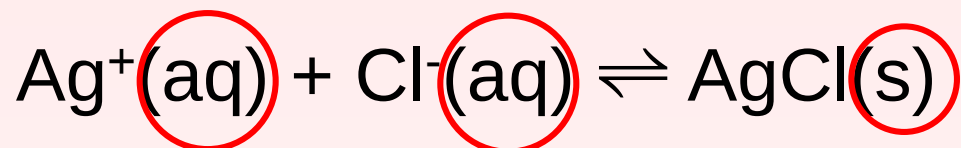
$$K_c = [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$K_p = p^2(\text{H}_2\text{O})$$

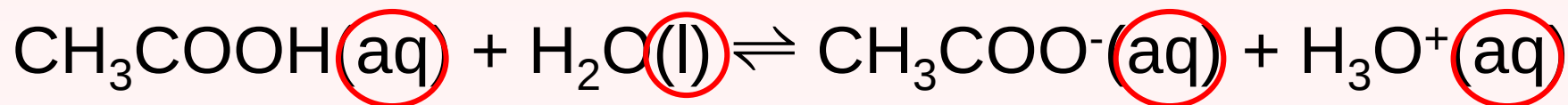


$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}$$

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



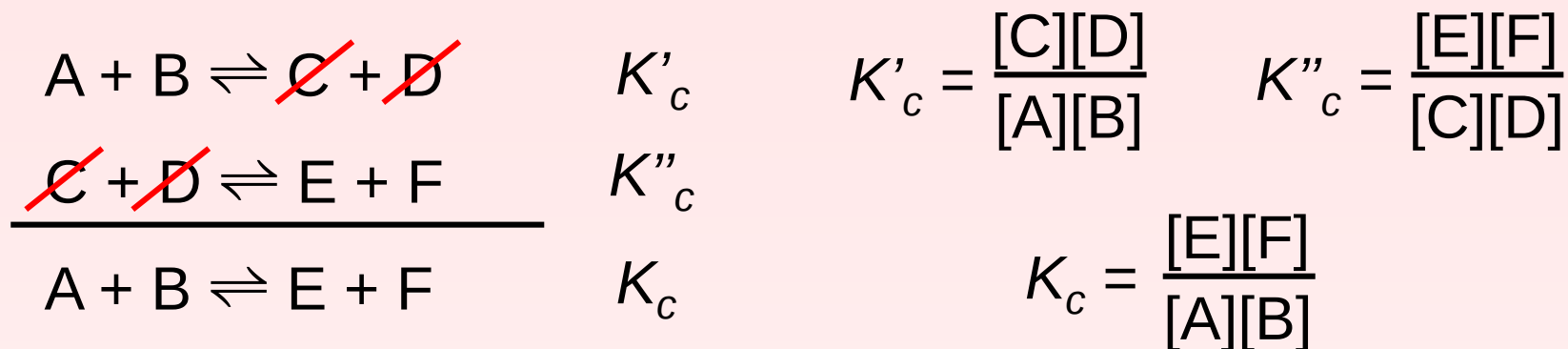
$$K_c = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$



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

$[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = \text{const}$
NE ULAZI U IZRAZ ZA K !!!

Složene reakcije



$$K_c = K'_c \cdot K''_c$$

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

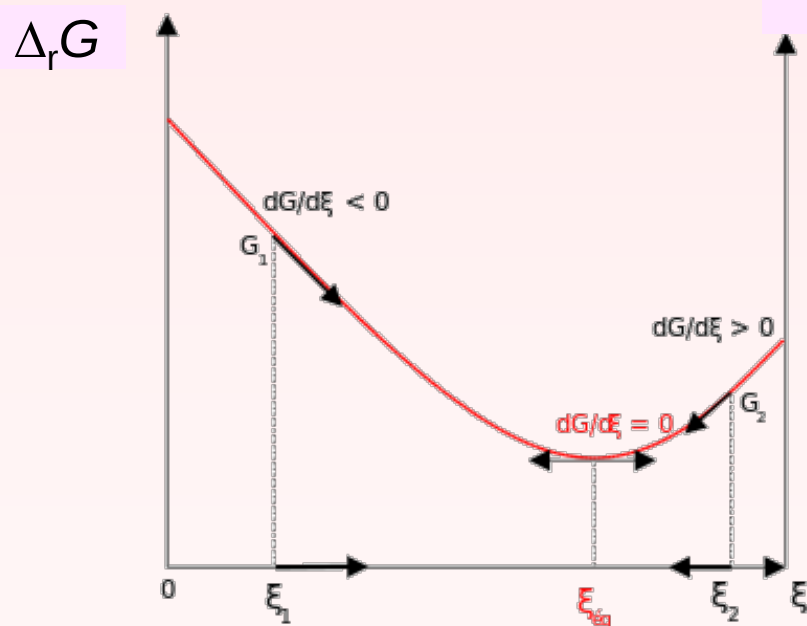
Veza između konstante i termodinamike

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus < 0 \Rightarrow \ln K^\ominus > 0 \Rightarrow K^\ominus > 1$$

$$\Delta_r G^\ominus = 0 \Rightarrow \ln K^\ominus = 0 \Rightarrow K^\ominus = 1$$

$$\Delta_r G^\ominus > 0 \Rightarrow \ln K^\ominus < 0 \Rightarrow K^\ominus < 1$$



100 %
A + B

100 %
C + D

©TMF

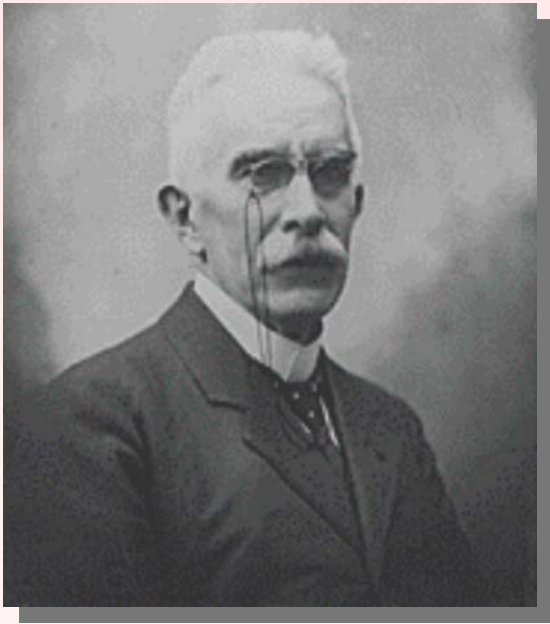
$\Delta_r G^\ominus < 0$ proces je spontan

$\Delta_r G^\ominus = 0$ sistem je u ravnoteži

$\Delta_r G^\ominus > 0$ proces nije spontan

ξ (r)- stepen reagovanja

LE ŠATELIJEOV PRINCIP (1895.)



Henri Le Châtelier
1850 -1936

Ako se na sistem koji je u dinamičkoj ravnoteži izvrši spoljašnji uticaj promenom nekog od faktora ravnoteže (c , p , T , ...), doći će do pomeranja ravnoteže u smeru suprostavljanja spoljašnjem uticaju.

Muzički predlozi kako se suprostaviti spoljašnjim uticajima i vratiti u ravnotežu:

"Stress, Shift, Change In Concentration"

http://www.youtube.com/watch?v=qsR5IA_T2B0

Haber-Bošov proces

<http://www.youtube.com/watch?v=dIDgPFEucFM>

Vrednost K zavisi od:

- **Reakcije (sistema)** koju posmatramo
(određuje je vrednost $\Delta_r G^\ominus$)
- **Temperature** na kojoj se reakcija odigrava.

ZAVISNOST K OD TEMPERATURE

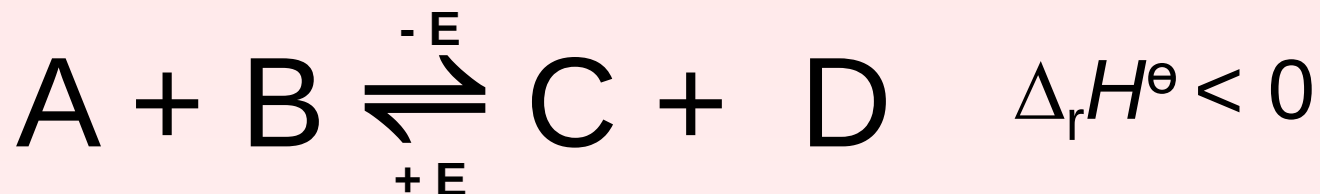
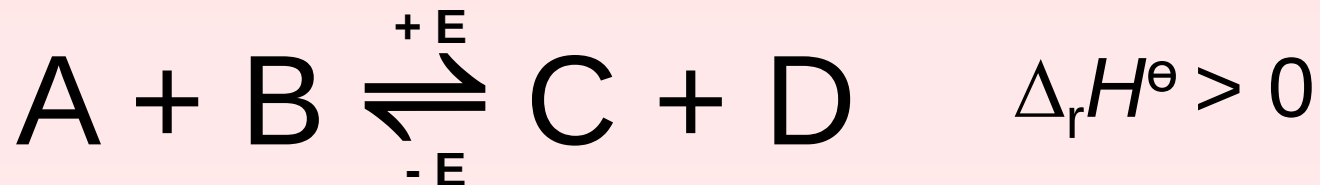
$$K = f(T) \quad K = Ae^{-\Delta_r H^\ominus / RT}$$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

Promena K sa T proporcionalna je $\Delta_r H$:

$\Delta_r H^\ominus > 0$, $\uparrow T \Rightarrow \uparrow K \Rightarrow$ ravnoteža se pomera u **desnu** stranu
(favorizuje se direktna reakcija!!!) 

$\Delta_r H^\ominus < 0$, $\uparrow T \Rightarrow \downarrow K$ ($\downarrow T \Rightarrow \uparrow K$) $\Rightarrow$ ravnoteža se pomera u **levu** stranu (favorizuje se suprotna reakcija!!!) 



Dakle, **zagrevanjem ili hlađenjem** menjamo vrednost ***K*** i tako pomeramo položaj hemijske ravnoteže!

Međutim, položaj hemijske ravnoteže može se pomeriti i **na druge načine**, ne menjajući vrednost ***K***!

Le Šatelijevov princip

- Promena temperature

Promena

Egzotermna reakcija

Endotermna reakcija

Povišenje temperature

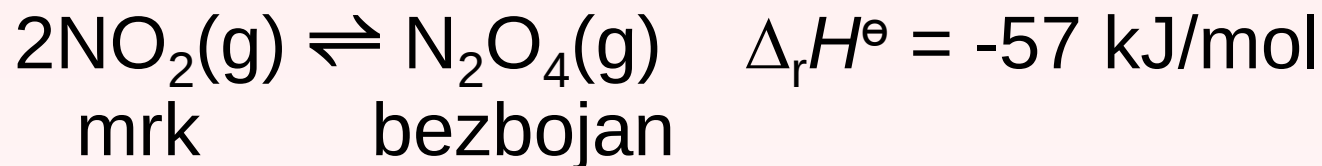
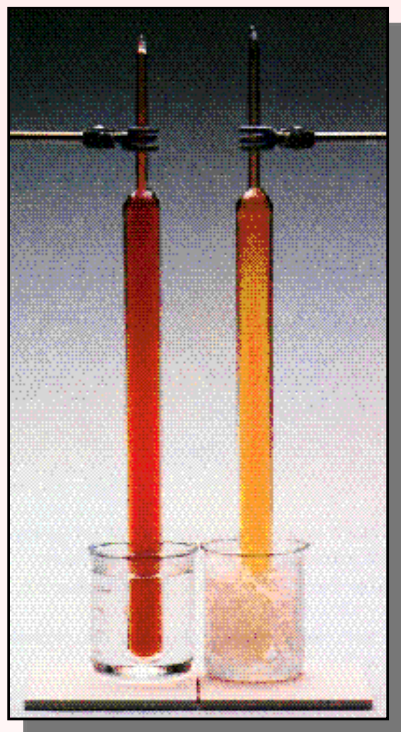
K se smanjuje

K se povećava

Snižanje temperature

K se povećava

K se smanjuje



$\Delta_r H^\circ < 0$, $\uparrow T \Rightarrow \downarrow K \Rightarrow$ vidimo mrku boju NO_2 ,
ravnoteža se pomera u **levu** stranu
(favorizuje se suprotna reakcija!!!)

UTICAJ PROMENE KONCENTRACIJE NA HEMIJSKU RAVNOTEŽU ($T = \text{const}$)



$$K_c = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}$$

Važi pravilo: dodatkom komponente koja se nalazi na jednoj strani hemijske reakcije, ravnotežu pomeramo na suprotnu stranu.

$\uparrow c(A)$ ili $\uparrow c(B) \Rightarrow$ ravnoteža se pomera u desnu stranu
(favorizuje se direktna reakcija!!!) $\longrightarrow$

$\uparrow c(C)$ ili $\uparrow c(D) \Rightarrow$ ravnoteža se pomera u levu stranu
(favorizuje se suprotna reakcija!!!) $\longleftarrow$

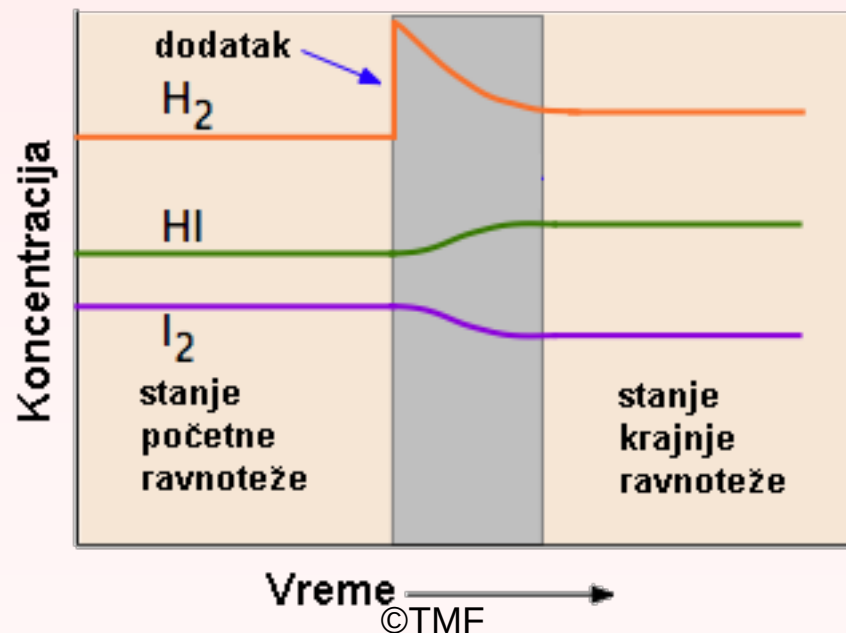
$\downarrow c(A)$ ili $\downarrow c(B) \Rightarrow$ $\longleftarrow$

$\downarrow c(C)$ ili $\downarrow c(D) \Rightarrow$ $\longrightarrow$

- Primer sa dodatkom reaktanata:**



$K =$ 710 (25 °C)
 64 (445 °C)
 46 (490 °C)



Le Šatelijeov princip

- Promena koncentracije**



Promena

Povećanje koncentracije proizvoda

Smanjenje koncentracije proizvoda

Povećanje koncentracije reaktanata

Smanjenje koncentracije reaktanata

Pomeranje ravnoteže

levo

desno

desno

levo

UTICAJ PROMENE PRITISKA NA HEMIJSKU RAVNOTEŽU ($T = \text{const}$)

Uticaj promene parcijalnih pritisaka?



$$K_p = \frac{p(C)^{\nu_C} p(D)^{\nu_D}}{p(A)^{\nu_A} p(B)^{\nu_B}}$$

$$p_i = c_i RT \quad \Rightarrow \quad \text{Uticaj } p_i \text{ isti kao uticaj } c_i !!!$$

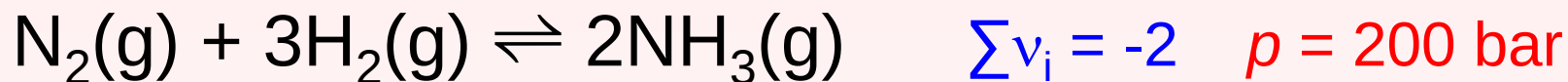
$\uparrow p(A)$ ili $\uparrow p(B) \Rightarrow$ ravnoteža se pomera u desnu stranu
(favorizuje se direktna reakcija!!!) $\longrightarrow$

$\uparrow p(C)$ ili $\uparrow p(D) \Rightarrow$ ravnoteža se pomera u levu stranu
(favorizuje se suprotna reakcija!!!) $\longleftarrow$

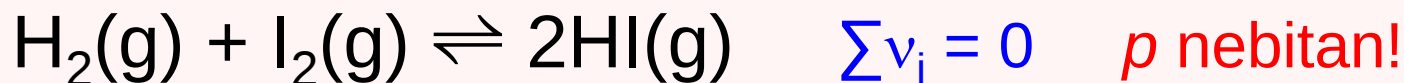
UTICAJ PROMENE PRITISKA NA HEMIJSKU RAVNOTEŽU ($T = \text{const}$)

Uticaj ukupnog pritiska u sistemu?

Porast ukupnog pritiska pomera ravnotežu u stranu gde nastaje
manja količina gasova, tj. gde je manji zbir koeficijenata!!!
(VAŽI ZA: $\sum v_i \neq 0$)



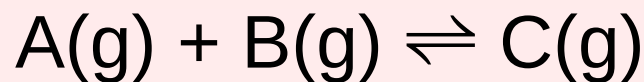
Za $\sum v_i = 0$, promene ukupnog pritiska ne utiču na ravnotežu!!!



Le Šateliјеov princip

- **Promene ukupnog pritiska (i zapremine)**

$$pV = nRT, \text{ tj. } p = nRT/V$$



Promena

Povećanje pritiska

Smanjenje pritiska

Povećanje zapremine

Smanjenje zapremine

Pomeranje ravnoteže

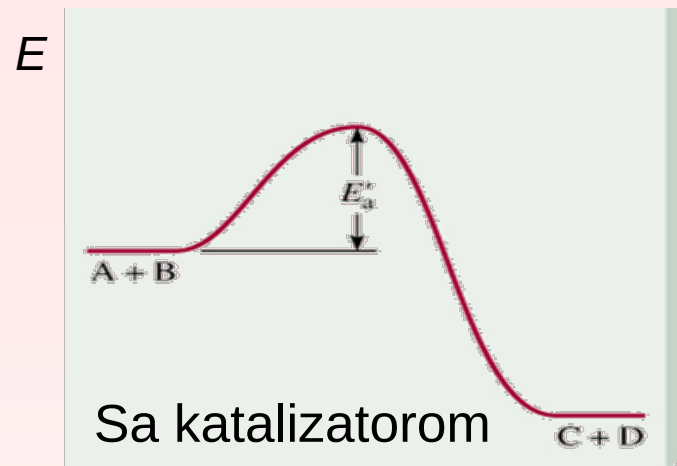
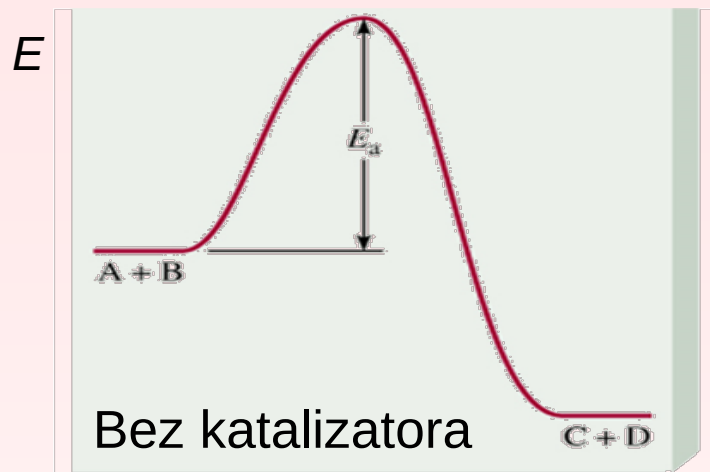
Na stranu gde je **manja** količina gasova

Na stranu gde je **veća** količina gasova

Na stranu gde je **veća** količina gasova

Na stranu gde je **manja** količina gasova

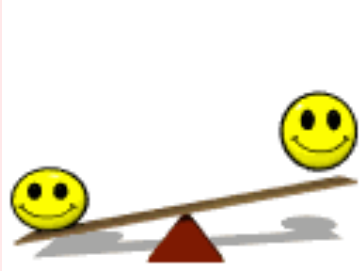
UTICAJ KATALIZATORA



Katalizator **smanjuje** E_a i za direktnu i za povratnu reakciju.

- **Dodatak katalizatora:**
 - ne menja K ,
 - ne dovodi do promene položaja ravnoteže,
 - sistem **brže** dostiže stanje ravnoteže.

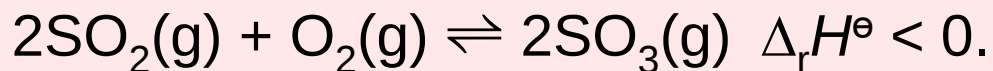
Le Šatelijeov princip



REZIME

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

Reakcija dobijanja sumpor-trioksida spada u ravnotežne reakcije:

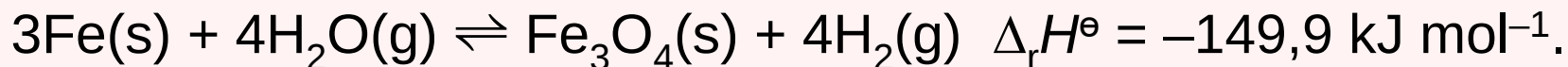


Objasniti kakav će uticaj na ravnotežnu količinu sumpor-trioksida imati sledeće promene:

- a) dodatak kiseonika, b) povećanje temperature,
- c) smanjenje zapremine reakcionog suda, d) sniženje parcijalnog pritiska kiseonika.

(januar 2016.)

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



Objasniti kako će sledeće promene uticati na položaj ravnoteže:

- a) dodatak gvožđa, b) povećanje pritiska u sudu,
- c) sniženje temperature, d) dodatak katalizatora.

(septembar 2016.)