

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu**

# **KEMIJSKA RAVNOTEŽA I**

**Sustavi plin-plin, čvrsta tvar – plin, tekućina-tekućina**

**dr. sc. Biserka Tkalčec**

**dr. sc. Lidija Furač**

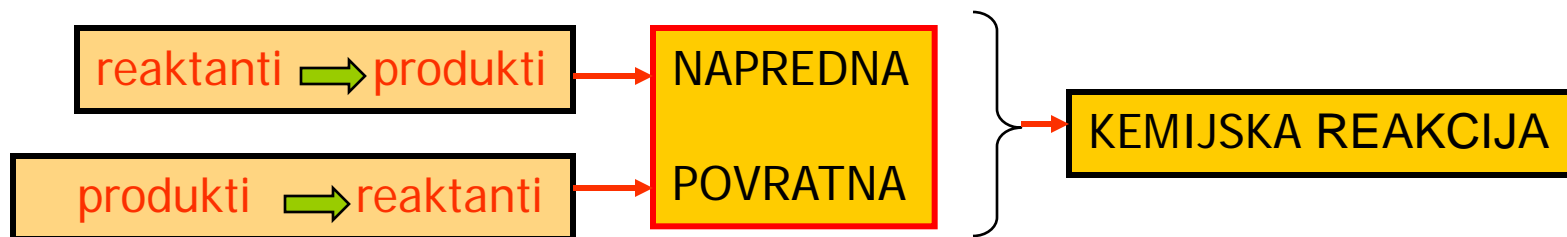
# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup

Kemijska reakcija napreduje:

- 1) dok svi reaktanti ne izreagiraju do kraja
- 2) dok mjerodavni reaktant ne izreagira do kraja ( $\eta_{\text{mjerodavni reaktant}} = 100 \%$ ) ili djelomično ( $\eta_{\text{mjerodavni reaktant}} < 100 \%$ )

**3) dok se ne uspostavi kemijska ravnoteža**

**Većina kemijskih reakcija su povratne, tj. produkti ponovno reagiraju dajući reaktante:**



# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup



U skladu s IUPAC-om: Obje reakcije definirane su brzinom promjene koncentracije reaktanata, odnosno produkata, dok se pojam “brzina reakcije” odnosi na općeniti pojam napredovanja kemijske reakcije.

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup

U trenutku kada se napredna i povratna reakcija zbivaju jednakom brzinom, tj. kada se *brzina prirasta koncentracije produkata izjednači s brzinom prirasta koncentracije reaktanata*, uspostavlja se:

## DINAMIČKA RAVNOTEŽA.

Koncentracije reaktanata i produkata se ne mijenjaju i reaktanti i produkti se nalaze u:

## KEMIJSKOJ RAVNOTEŽI.

*(Koliko produkata nastane naprednom reakcijom, toliko ih nestane povratnom reakcijom, tj. koliko reaktanata se utroši naprednom reakcijom, toliko ih ponovno nastaje povratnom reakcijom. Dakle, iako se u sustavu, u jednakim vanjskim uvjetima, obje pretvorbe zbivaju neprekidno, ukupna reakcija se naizgled, prema vani više ne zbiva.)*

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup

Ovisnost brzine prirasta koncentracije tvari pri kemijskim reakcijama o koncentraciji tvari:



## ZAKON O DJELOVANJU MASA

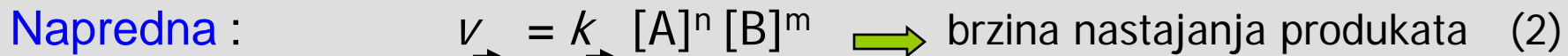
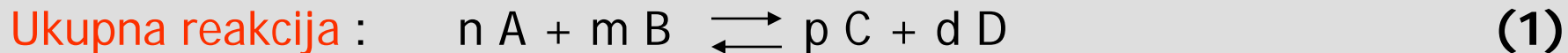
(C. M. Guldberg i P. Waage)



"BRZINA PRIRASTA KONCENTRACIJE PRODUKTA PRI KEMIJSKOJ REAKCIJI PROPORCIONALNA JE UMNOŠKU KONCENTRACIJA TVARI KOJE REAGIRAJU" →

(Brzina kemijske reakcije proporcionalna je **aktivnim masama** reagirajućih tvari. Pod **aktivnom masom** podrazumijeva se koncentracija reaktanta koji **određuje** brzinu reakcije.)

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup



## U stanju kemijske ravnoteže:

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow} \quad (4)$$

$$k_{\rightarrow} [A]^n [B]^m = k_{\leftarrow} [C]^p [D]^q \quad (5)$$

Uglata zagrada označava da je riječ o ravnotežnoj koncentraciji tvari  $\longrightarrow [A]$

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} \quad (5)$$

Dakle, u ravnotežnom stanju je umnožak koncentracija produkata kemijske reakcije, dignutih na potenciju jednaku broju molekula pojedinog produkta (prema kemijskoj jednadžbi (1)), podijeljen s umnoškom koncentracija reaktanata, dignutih na potenciju jednaku broju molekula pojedinog reaktanta (prema kemijskoj jednadžbi (1)), jednak omjeru umnoška konstanata napredne i povratne reakcije.

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup

Konstanta ravnoteže definirana jednačbom (5) naziva se koncentracijskom konstantom ravnoteže,  $K_c$ , jer je definirana koncentracijama sudionika reakcije i njihovim stehiometrijskim koeficijentima.

Konstanta ravnoteže neke reakcije ima približno stalnu vrijednost koja ovisi o temperaturi, jer se promjenom temperature mijenja i brzina napredne, odnosno povratne reakcije. Jedinica konstante,  $K_c$ , ovisi o stehiometrijskim koeficijentima reaktanata i produkata, tj. o brojevima jedinki u jednačbi kemijske reakcije.



$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K_c = f(T)$$



# KEMIJSKA RAVNOTEŽA –kinetički pristup

Iz matematičkog promišljanja izraza (5) se vidi, kako brojčana vrijednost konstante ravnoteže određuje položaj ravnoteže. **ŠTO JE VRIJEDNOST KONSTANTE RAVNOTEŽE NEKE KEMIJSKE REAKCIJE U DATIM VANJSKIM UVJETIMA VEĆA, TO JE RAVNOTEŽA VIŠE POMAKNUTA NA STRANU NASTAJANJA PRODUKATA REAKCIJE I OBRATNO, ŠTO JE VRIJEDNOST KONSTANTE RAVNOTEŽE NEKE KEMIJSKE REAKCIJE U DATIM VANJSKIM UVJETIMA MANJA, TO JE RAVNOTEŽA VIŠE POMAKNUTA NA STRANU NASTAJANJA REAKTANATA.**

Promijene li se vanjski uvjeti sustava koji se nalazi u stanju ravnoteže (npr., koncentracija, tlak, dovođenje ili odvođenje topline sustavu itd.), ravnoteža kemijske reakcije može se pomaknuti u smjeru napredne ili povratne reakcije, u skladu s Le Chatelierovim principom koji se temelji na principu akcije i reakcije.

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA–kinetički pristup

## Le Chatelier-ov princip:

Promijene li se vanjski uvjeti sustava koji se nalazi u ravnoteži, ravnoteža se pomiče u onom smjeru koji pogoduje uspostavljanju prvobitnih uvjeta.

Konstante ravnoteže se iskazuju pomoću različitih fizikalnih veličina:

$K_c$  ... **Koncentracijska konstanta ravnoteže** (koncentracija tvari izražena količinskom koncentracijom tvari)

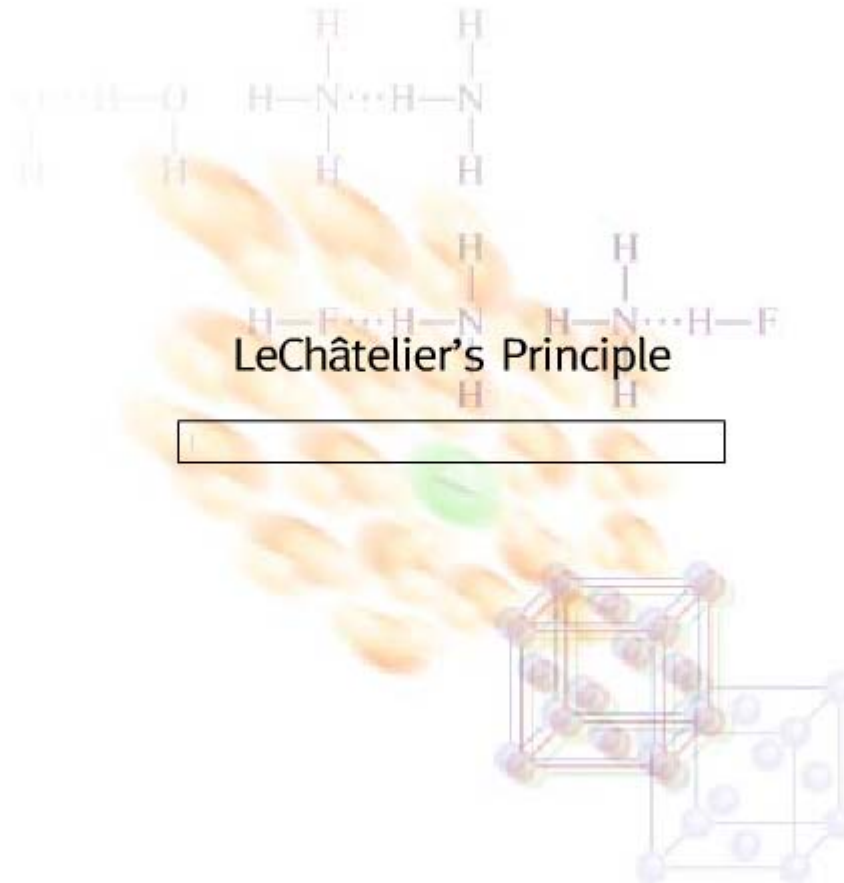
$K_p$  ... **Tlačna konstanta ravnoteže** (...parcijalnim tlakovima plinova)

$K_x$  ... **Količinska konstanta ravnoteže** (...količinskim udjelima tvari)

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA – plinovite smjese

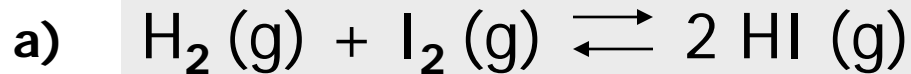
Primjer (leacht.swf):  $I_2 \rightleftharpoons 2I$

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechv17.swf>



# KEMIJSKA RAVNOTEŽA – plinovite smjese

Primjer: a) Nastajanje i b) raspad jodovodika:



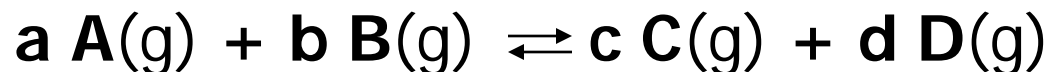
*Koncentracijske konstante ravnoteže za reakcije a) i b) su:*

$$\text{a) } K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad \text{b) } K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$
$$K_{c,a) = \frac{1}{K_{c,b)}}$$

**Vrijednosti koncentracijskih konstanti ravnoteža reakcija nastajanja i raspada jodovodika su međusobno recipročne.**

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA – plinovite smjese

Sastav plinovite smjese se najčešće iskazuje parcijalnim tlakovima komponenata smjese, koji su proporcionalni množinskom udjelu pojedine komponente smjese. Ako su i reaktanti i produkti reakcije u plinovitom stanju, konstanta odgovarajuće ravnoteže se iskazuje **TLAČNOM KONSTANTOM RAVNOTEŽE,  $K_p$** , koja vrijedi za određenu temperaturu i tlak.



$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA – plinovite smjese

## RAVNOTEŽE U PLINOVITIM SUSTAVIMA (HOMOGENI SUSTAV)

Kako promjena tlaka utječe na ravnotežu ?

a)  $n$  (produkta) =  $n$  (reaktanta)



$p_i$  → matematički –  $K_{p(T)} = \text{konst.}$

$$p_{\text{uk}} \rightarrow K_p = \frac{p^2(\text{NO})}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{a^2 \cdot p^2(\text{NO})}{a \cdot p(\text{N}_2) \cdot a \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{p^2(\text{NO})}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{O}_2)}$$

$p_{\text{uk}}$



nema promjene ravnoteže



povećanjem  $p_{\text{uk}}$  "a" puta, brojčana vrijednost razlomka se ne mijenja

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA – plinovite smjese

b)  $n$  (produkata)  $\neq n$  (reaktanta)



$p_i \longrightarrow$  matematički –  $K_{p(T)} = \text{konst.}$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = 1,59 \cdot 10^{-9} \text{ hPa (500}^\circ\text{C)}$$

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

$p_{\text{uk}} \nearrow \longrightarrow n, \text{ tj. } c, \text{ tj. } p(\text{NH}_3) \nearrow \longrightarrow$

kako se povećala vrijednost nazivnika "a<sup>2</sup>" puta, mora se povećati i vrijednost brojnika, tj.  $p(\text{NH}_3)$ , jer je vrijednost  $K_{p(T)} = \text{konst.}$

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA – plinovite smjese



Promjenom ukupnog tlaka reakcijske smjese pomiče se ravnoteža samo kada se reakcijom mijenja broj molekula u sustavu !

Konstante se iskazuju kao  $K_p, K_x, K_c$

a)  $K_p = K_x = K_c$

konc. se može zamijeniti s  $n, V, \varphi, W, X, \rho_i$

b)  $K_p \neq K_x \neq K_c$

ne smije se zamijeniti kao pod a) !!!



# KEMIJSKA RAVNOTEŽA – plinovite smjese

VRIJEDNOSTI KONSTANTE RAVNOTEŽE:

a) ako u reakciji nema promjene količine tvari odnosno **STALNA KOLIČINA TVARI**: konstanta količinske koncentracije  $K_x$  može se zamijeniti količinama koje reagiraju, odnosno volumenima, volumnim udjelima, masenim udjelima, količinskim udjelima ili parcijalnim tlakovima (plinovi),  $K_c = K_p = K_x$

b) ako u reakciji dolazi do **PROMJENA UKUPNE KOLIČINE TVARI** :  $K$  ima različite vrijednosti za istu kemijsku reakciju, ovisno o tome da li se koncentracije reaktanata i produkata izraze količinskom koncentracijom, parcijalnim tlakovima ili količinskim udjelima;  $K_c \neq K_p \neq K_x$

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA–plinovite smjese

## 1. M. Sikirica: Stehiometrija:

- a) pročitati i proučiti poglavlje X.: (str. 149 – 157; 160-161-drugi primjer **ne**; 163-165 **bez primjera**; 167-168)
- b) zadatci: 9.7.; 9.8.; 9.9.; 9.11.; 9.15.; 9.19.

## 2. I. Filipović: Opća i anorganska kemija I

- a) pročitati i proučiti poglavlje 7. (str. 414 – 417);  
poglavlje 8. (str. 427-435); poglavlje 9. (str. 492-503)
- b) zadatci: 9.3.1.; 9.3.8.a); 9.3.9.; 9.3.10.

- ## 3. Preporuka: M. Sikirica, Stehiometrija: 9.4.; 9.5.; 9.18.; 9.20.; 9.22.; 9.26.; 9.27.; 9.35.; 9.38.;9.39.