

# **XVI** Хемиска рамнотежа (2 часа)

# Хемиска рамнотежа

- ▶ Во текот на хемиската реакција, возможно е да се постигнат услови при кои реакцијата привидно ќе запре, а при тоа се уште постојат мерливи количества од сите учесници во реакцијата (реактанти и продукти). Од тој момент, концентрациите на сите учесници во реакцијата не се менуваат.

*Состојбата при која не доаѓа до промена на концентрациите на учесниците на реакцијата (реактанти и продукти) се нарекува состојба на хемиска рамнотежа.*

- ▶ При состојбата на хемиската рамнотежа, брзините на директната и повратната реакција се еднакви. Односно, брзината на формирање на продуктите е еднаква на брзината со која продуктите се разложуваат до почетните реактанти.

> *Пример.*  $A \rightleftharpoons B$

$$v_f = k_f c(A)$$

> Брзина на директната реакција:

↯  $k_f$  - константа на директната реакција (зависи од енергијата на активација  $E_a$ )

> Брзина на повратната реакција:

$$v_b = k_b c(B)$$

↯  $k_b$  - константа на повратната реакција (зависи од енергијата на активација плус вкупната енергетска промена во текот на реакцијата,  $E_a + \Delta E$ ;  $\Delta E$  - вкупна промена на енергијата на реакцијата)

- Според ова, вредностите на  $k_f$  и на  $k_b$  не се еднакви, бидејќи зависат од различни вредности на енергијата:

$$k_f = Ae^{-E_a / RT} \quad k_b = Ae^{-(E_a + \Delta E) / RT}$$

> **Пример:** Реакцијата започнува со определено количество само од реактантот А.

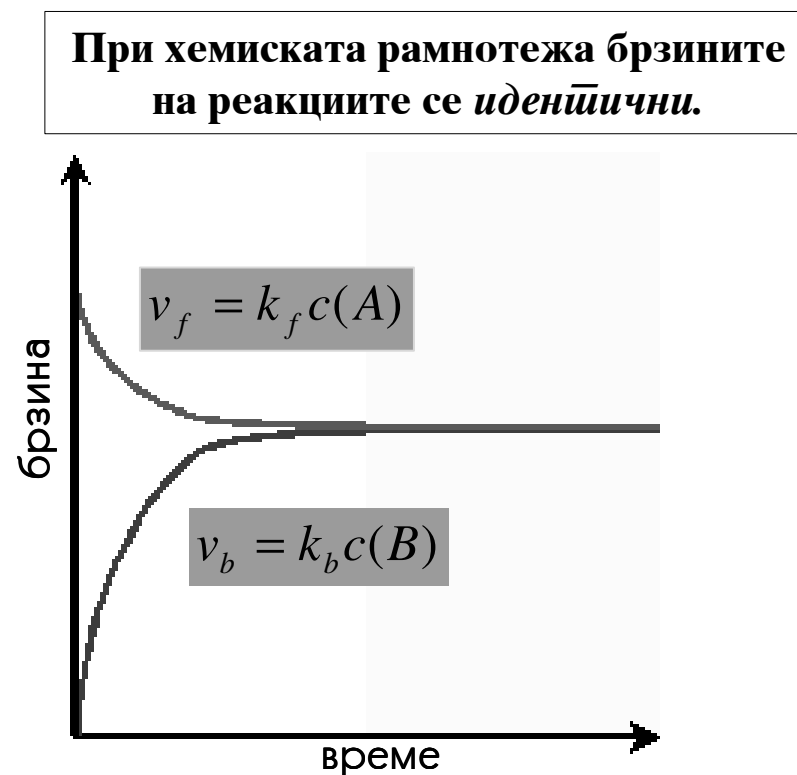
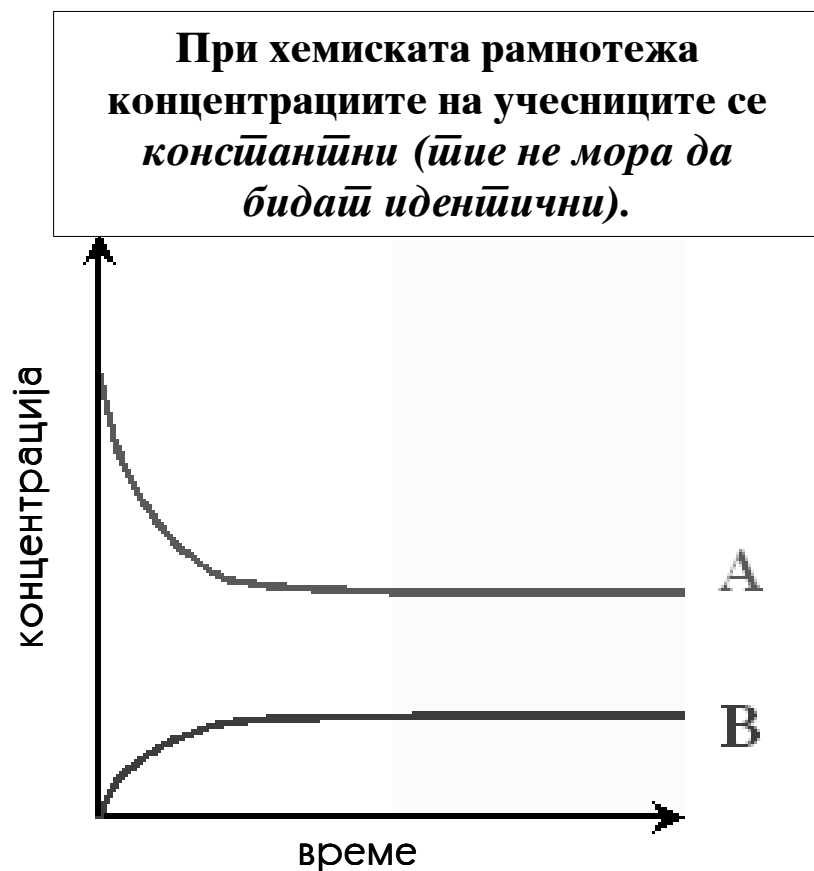
- ≡ Во текот на реакцијата, реактантот **А** се троши, што значи дека брзината на директната реакција опаѓа во текот на времето.
- ≡ Во истото време, концентрацијата на подуктот **В** расте, што значи дека и брзината на повратната реакција расте.
- ≡ Во еден момент, брзините на двете реакции ќе се изедначат. Реакцијата стигнала во состојба на *хемиска рамнотежа*.

$$v_f = v_b$$

$$k_f c(A) = k_b c(B)$$

- ≡ **Важно:** Изедначувањето на брзините на реакциите не значи и изедначување на концентрациите на А и В во условите на рамнотежата. Рамнотежните концентрации на А и В ќе бидат еднакви само ако  $k_f = k_b$

- > После воспоставуњето на рамнотежата на хемиската реакција, концентрациите на учесниците не се менуваат, но тоа не значи дека реакциите не се одвиваат.
  - ⌘ Рамнотежата е динамичка!
  - ⌘ Реакциите се одвиваат, но нивните брзини се идентични.  
Одвивањето на хемиските реакции во услови на хемиска рамнотежа не доведува до промена на концентрациите на учесниците во реакцијата.

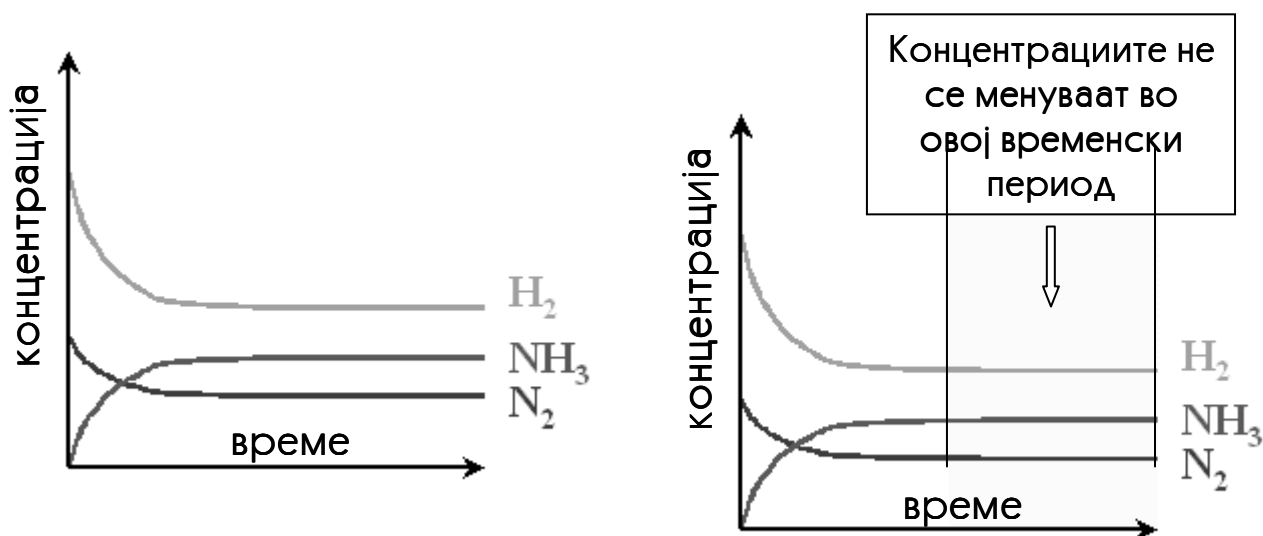


## Константи на хемиската рамнотежа

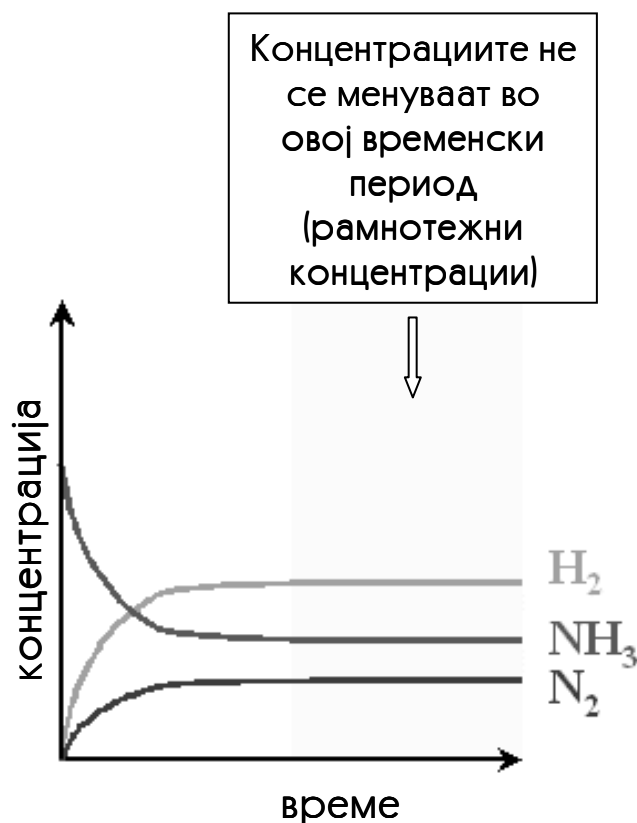
- ▶ Пример: Реакција за добивање на амонијак од гасовит азот и водород:



- ▶ Доколку реакцијата започне со определени количества само на реактантите, азот и водород, таа привидно запира после некое време, односно после постигнување на определени мерливи количества на сите учесници, азот, водород и амонијак. Поточно речено, после воспоставувањето на рамнотежата, реакцијата не запира, но концентрациите на реактантите и на продуктите не се менуваат од моментот на воспоставување на рамнотежата во понатамошниот тек на времето.



- Концентрациите што се постигнуваат при хемиската рамнотежа и коишто понатаму не се менуваат се нарекуваат **рамнотежни концентрации**.
- Интересно е што истите рамнотежни концентрации ќе бидат постигнати, доколку реакцијата во горниот пример започне само со определено количество на продуктот (**амонијак**).



$$v_f = v_b$$

$$k_f c_r(A) = k_b c_r(B)$$

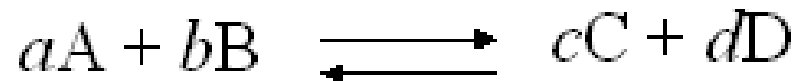
$$\frac{c_r(B)}{c_r(A)} = \frac{k_f}{k_b} = K_c (\text{const.})$$

Новата константа, дефинирана како однос на константите на брзината на директната и повратната хемиска реакција се нарекува константа на хемиската рамнотежа,  $K_c$ .

$c_r$  - рамнотежна концентрација

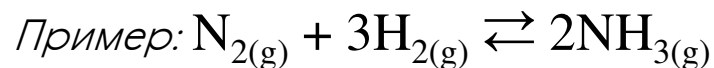
- *Законот за дејство на масите* (1864 Guldberg i Waage) го дефинира односот на концентрациите на учесниците во реакцијата во услови на хемиска рамнотежа.

> Пример:



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

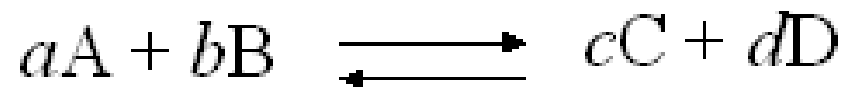
- > Според законот за дејство на масите, константата на рамнотежа се дефинира како однос од производот на рамнотежните концентрации на продуктите и производот од рамнотежните концентрации на реактантите. При тоа, секоја рамнотежна концентрација се степенува на стехиометрискиот коефициент на соодветниот учесник во реакцијата.



$$K_c = \frac{c_r^2(NH_3)}{c_r(N_2)c_r^3(H_2)}$$

Забелешка: Понекогаш, за рамнотежните концентрации наместо симболот  $c_r(A)$  се користи  $[A]$ .

- ▶ Константата на рамнотежа дефинирана со рамнотежните концентрации на учесниците се нарекува *концентрациска константа на рамнотежа*,  $K_c$  (индексот c укажува на овој факт).
- ▶ Доколку сите учесници во реакционата смеса се гасови, тогаш константата на рамнотежа може да се дефинира и врз основа на парцијалните притисоци на учесниците во реакцијата при што се означува со  $K_p$ :

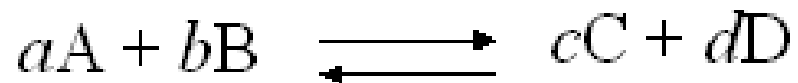


$$K_p = \frac{P^c(C)P^d(D)}{P^a(A)P^b(B)}$$

*Забелешка: Парцијалниот притисок на гасна компонента во гасна смеса е еднаков на производ од вкупниот притисок на смесата и количинскиот удел на компонентата.*



## Значење на вредноста на константата на рамнотежа



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

- ▶ Каков заклучок може да се изведе ако вредноста на константата на рамнотежа е **ГОЛЕМА**?
  - > Броителот на дропката во изразот за  $K_c$  е многупати поголем од именителот.
  - > Тоа значи дека рамнотежните концентрации на продуктите се многу поголеми отколку на реактантите.
  - > Рамнотежата е значително **“поместена на десната страна”**, односно, откако е постигната рамнотежата, реакцијата смеса главно се состои од продуктите на реакцијата.

- ▶ Каков заклучок може да се изведе ако вредноста на константата на рамнотежа е **МАЛА**?
  - > Броителот на дропката во изразот за  $K_c$  е многу пати помал од именителот.
  - > Тоа значи дека рамнотежните концентрации на продуктите се многу помали отколку на реактантите.
  - > Рамнотежата е значително **“поместена на левата страна”**, односно, откако е постигната рамнотежата, реакцијата смеса главно се состои од реактантите на реакцијата.

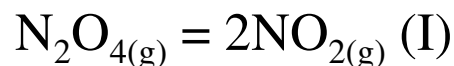
$K_c \gg 1$ : Рамнотежната реакциона смеса главно се состои од продуктите на реакцијата.

$K_c \ll 1$ : Рамнотежната реакциона смеса главно се состои од реактантите на реакцијата.

## Начин на запишување на хемиската равенка и вредноста на константата на рамнотежа

- ▶ Кога станува збор за рамнотежен хемиски систем, тогаш се подразбира дека постои директна (реактанти кон продукти) и повратна (продукти кон реактанти) хемиска реакција.
- ▶ Поимите **директна** и **повратна** треба да бидат условно разбрани (директната реакција, во еден, може да биде повратна реакција, во друг случај).

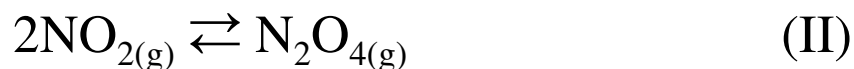
Пример:



Експериментално е утврдено дека вредноста на  $K_c$  за оваа реакција изнесува  $0,212 \text{ mol dm}^{-3}$  при  $t = 100^\circ\text{C}$

$$K_c(\text{I}) = \frac{c_r^2(\text{NO}_2)}{c_r(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

Да ја разгледаме истата реакција, но напишана во обратна насока:



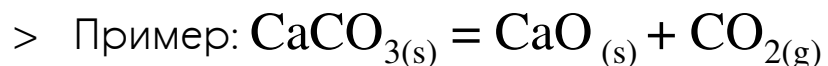
Вредноста на  $K_c(\text{II})$  е еднаква на  $1/(0,212 \text{ mol dm}^{-3})$ , односно  $K_c(\text{II}) = 1/K_c(\text{I})$

$$K_c(\text{II}) = \frac{c_r(\text{N}_2\text{O}_4)}{c_r^2(\text{NO}_2)}$$

Константата на рамнотежа за одредена реакција е еднаква на реципрочната вредност на константата на рамнотежа на истата реакција напишана во обратната насока.

## Рамнотежа кај хетерогени реакциони системи

- ▶ Во хомогена реакциона смеса сите учесници во реакцијата се во иста фаза.
- ▶ Во хетерогена реакциона смеса барем еден од учесниците се наоѓа во различна фаза од остантите учесници.



- ▶ Состојбата на рамнотежа кај хетероген реакционен систем се нарекува *хетерогена рамнотежа*.

$$K_c = \frac{c_r(\text{CaO})c_r(\text{CO}_2)}{c_r(\text{CaCO}_3)}$$

- ▶ Коко да ги пресметаме концентрациите на чистите компоненти што се во цврста фаза?
  - > Концентрацијата на било која чиста цврста или течна компонента е еднаква на нејзината густина поделена со моларната маса:

$$c = \frac{\rho}{M}$$

- ▶ Според ова, без обзир на количината на цврстата или течната компонента, нејзината концентрација не се менува (густината и моларната маса се константни вредности и не зависат од количината на супстанцата). Значи, во текот на реакцијата, концентрацијата на овие компоненти не се менува.

- ▶ Според ова, изразот за константата на рамнотежа во горниот пример може да се напише како:

$$K_c = \frac{const_1 \cdot c_r(\text{CO}_2)}{const_2}$$

$$K_c \frac{const_2}{const_1} = K'_c = c_r(\text{CO}_2)$$

- ▶ Во изразот за константата на хетерогената рамнотежа можат да се изостават концентрациите на *ЧИСТИТЕ ЦВРСИ ИЛИ ТЕЧНИ КОМПОНЕНТИ*, а се вклучени само концентрациите на гасовите.
- ▶ Внимание! Доколку се работи за некоја компонента која се наоѓа во раствор, тогаш и нејзината концентрација во текот на реакцијата се менува, што значи дека таа не може да биде изоставена.

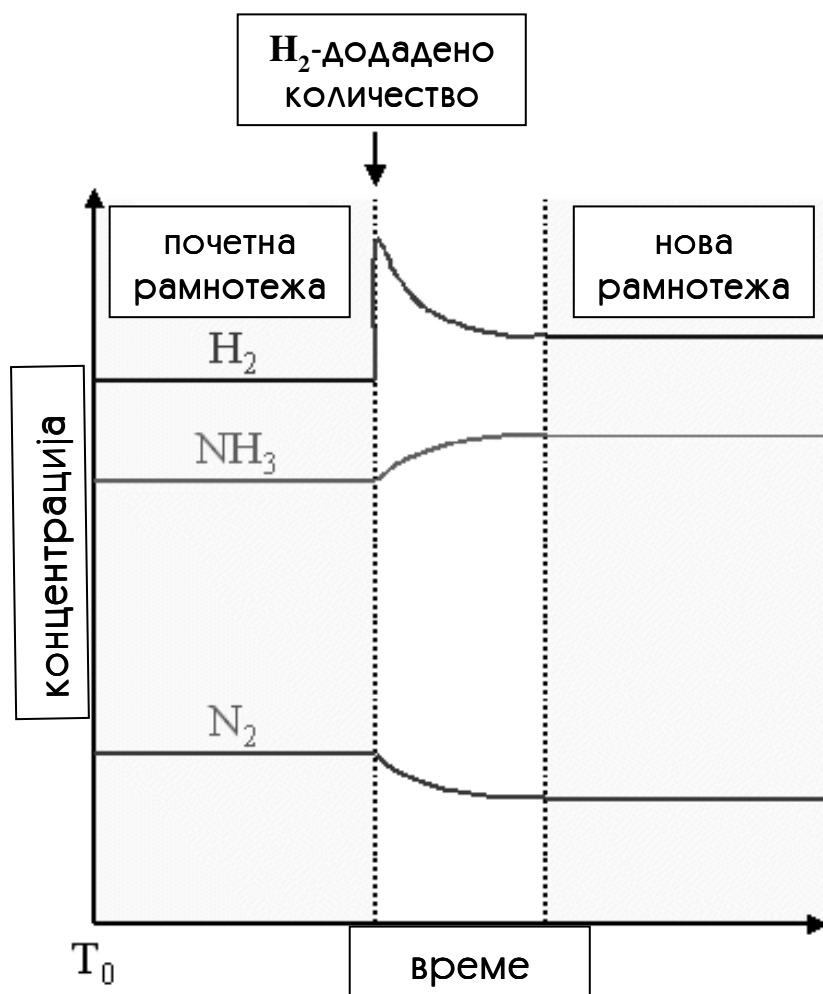
## *Поместување на хемиската рамнотежа и принципот на Le Chatelier*

- ▶ Состојбата на рамнотежа е определена од температурата, рамнотежните концентрации и притисокот (доколку се работи за гасови) во реакциониот систем.
- ▶ Доколку еден реакционен систем се наѓа во состојба на хемиска рамнотежа и при тоа доаѓа до нарушување на условите што ја определуваат рамнотежата (температурата, рамнотежните концентрации и притисокот) тогаш реакциониот систем ќе биде отклонет од состојбата на рамнотежа при што ќе се насочи кон создавање на поголемо количество на продукти или реактанти, со цел да се спротистави на промената на условите, да го минимизира факторот што ја нарушува рамнотежата и да воспостави нова состојба на рамнотежа. Како што обично се вели, системот ја поместува рамнотежата во насока која се спротивставува на причината која доведува до нарушување на рамнотежата.

### *Промена на рамнотежните концентрации на реактантите или на продуктите*

- > Одземање на определено количество продукт ➡ рамнотежата се поместува кон страната на продуктите.
- > Одземање на реактант ➡ рамнотежата се поместува кон страната на реактантите.
- > Додавање на продукт ➡ рамнотежата се поместува кон страната на реактантите.
- > Додавање на реактант ➡ рамнотежата се поместува кон страната на продуктите.

- ▶ Пример:  $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$
- ▶ Системот е во рамнотежа. што ќе се случи ако додадеме определено количество  $\text{H}_{2(g)}$  во рамнотежната смеса?



⇨ На почетокот системот е во рамнотежа.  
 ⇨ Неговите концентрации не се менуваат во текот на времето.  
 ⇨ После додавањето на  $\text{H}_2$ , системот настојува да го намали додаденото количество.  
 ⇨ Се создава ново количество на продуктот  $\text{NH}_3$ .  
 ⇨ При тоа се намалува количеството на  $\text{H}_2$ , но за тоа неопходно е да се намали и присутното количество на  $\text{N}_2$ .  
**Заклучок:** Со дадовање на  $\text{H}_2$ , системот се поместува кон страната на продуктите, или како што обично се вели, *рамнотежата се поместила на десно*. Системот постигнал состојба на нова рамнотежа, односно се воспоставиле нови вредности за рамнотежните концентрации. Меѓутоа, нивниот однос повторно е еднаков на константата на рамнотежа.

## Промена на температурата

- ▶ Константата на рамнотежа зависи од температурата. Според тоа, со промена на температурата на рамноежниот реакционен систем, се нарушува рамнотежата заради промена на вредноста на константата на рамнотежа.
  - > За да биде објаснет ефектот на промената на температурата, повторно ни е неопходен принципот на Ле Шатеље.
- ▶ Најголем дел од хемиските реакции се придружени со енергетска промена што се манифестира во облик на ослободена или апсорбирана топлина.
  - > *Егзотермна реакција:*                      Реактанти  $\rightleftharpoons$  Продукти + Топлина
  - > *Ендотермна реакција:*                      Реактанти + Топлина  $\rightleftharpoons$  Продукти
- ▶ Топлината може условно да биде разгледувана како учесник во реакцијата.
- ▶ Порастот на температурата на рамнотежниот систем значи доведување на топлина во системот. Рамнотежата ќе се помести во онаа насока која доведува до минимизирање на вишокот на доведена топлина во системот.
  - > Кај гзотермните реакции тоа е возможно ако рамнотежата се помести кон страната на реактантите.
  - > Кај ендотермните реакции тоа е возможно ако рамнотежата се помести кон страната на продуктите.



- Врз основа на ова толкување, каков е ефектот на температурата врз вредноста на константата на рамнотежа.

- > Да претпоставиме дека  $K = 1$  за следната едноставна егзотермна реакција.



- > Рамнотежните концентрации на реактантот **A** и продуктот **B** се еднакви.
- > Порастот на температурата кај оваа реакција доведува до поместување на рамнотежата кон страната на реактантите.
- > Тоа значи, дека во новата рамнотежна состојба, се зголемила рамнотежната концентрација на реактантот, а се намалила рамнотежната концентрација на продуктот.
- > Ова значи дека во новата рамнотежна состојба вредноста на константата  $K < 1$ , односно, нејзината вредност е помала отколку во првичната рамнотежна состојба.

### *Ефект на катализаторот врз состојбата на рамнотежата*

- > Катализаторот ја намалува вредноста на активационата енергија.
- > Намалвањето на активационата енергија е идентично како за директната така и за повратната реакција.
- > Катализаторот овозможува реакциониот систем побрзо да стигне до состојба на рамнотежа, но тој не го менува составот на рамнотежната смеса, односно не ја менува вредноста на константата на рамнотежа.