

16. HEMIJSKA RAVNOTEŽA

HEMIJSKA RAVNOTEŽA KAO DINAMIČKA RAVNOTEŽA

Prva tumačenja hemijske ravnoteže proistekla su ne iz istraživanja hemijskih ravnoteža, nego iz posmatranja brzina hemijskih reakcija. 1850. godine Vilhemi (Wilhelmy) je proučavao hidrolizu šećera u prisustvu kiseline kao katalizatora i zaključio da je brzina hidrolize proporcionalna koncentraciji nehidrolizovanog šećera u datom trenutku. Nešto kasnije Bertlo je došao do sličnog zaključka pri posmatranju hidrolize estara i uočio je da prinos reakcije zavisi od početnih koncentracija reaktanata. Tokom reakcije koncentracije reaktanata se smanjuju. Usled toga i brzina njihovog reagovanja opada sve dok se ne postigne stanje ravnoteže, u kome koncentracija reaktanata još uvek može biti znatna. Ako se pomešaju čist alkohol i kiselina (koji su u hidrolizi estara proizvodi reakcije), tada isti proces kreće u suprotnom smeru, ka stvaranju estra i vode, sve dok se ne uspostavi ravnoteža u kojoj su koncentracije kako estra i vode, tako i alkohola i kiseline, značajne.

1863. godine norveški hemičari Guldberg i Voge (Guldberg, Waage), objasnili su hemijsku ravnotežu kao dinamičko stanje, u kome se posmatrani hemijski proces i dalje odigrava, ali su brzine reakcija u dva suprotna smera jednake.

U reakciji, koja se na konstantnoj temperaturi odigrava prema jednačini:

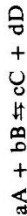


prema zakonu o dejstvu masa, koji su dali Guldberg i Voge, brzina reakcije u smeru s leva u desno, proporcionalna je trenutnim koncentracijama vrsta A i B: $v = k C_A C_B$, gde je k konstanta proporcionalnosti. U isto vreme, u sistemu se odigrava i reakcija u suprotnom smeru, čija brzina raste kako rastu koncentracije proizvoda reakcije, prema jednačini: $v = k' C_C C_D$, gde su C_C i C_D - koncentracije produkata u posmatranom trenutku, a k' konstanta proporcionalnosti za suprotan smer reakcije. Kada se posmatrane dve brzine izjednače, postignuto je stanje ravnoteže, za koje onda važi:

Količnik dveju konstanti takođe mora biti konstanta. Po dogovoru, količnik koji sadrži koncentracije produkata u brojitelju a koncentracije reaktanata u menitelju, zove se konstanta ravnoteže i obeležen je simbolom K :

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B} = K \quad (16.3)$$

U opštem slučaju, za neku reakciju:



prema Guldbergu i Voege je:

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (16.4)$$

gde su C_A , C_B , C_C , i C_D - koncentracije učesnika reakcije u sistemu u stanju ravnoteže.

Guldberg i Voge su prvi uočili, da na afinitet hemijske reakcije utiču kako specifičan afinitet supstanci tako i koncentracije reagujućih vrsta u sistemu.

GIBSOVA ENERGIJA I USLOV RAVNOTEŽE U HEMIJSKOJ REAKCIJI IDEALNIH GASOVA

Termodinamika je potvrdila opravdanost zakona hemijske ravnoteže Guldberga i Voegea. Iz uslova za ravnotežu $\Delta G = 0$ (jednačina 15.11) i iz jednačine (15.18): $\Delta G = \sum_B \nu_B \mu_B$, izvedeni su termodinamički uslovi ravnoteže. Specifični oblici termodinamičkih uslova ravnoteže potiču jedino iz načina izražavanja hemijskog potencijala u zavisnosti od osobina faze u kojoj se reaktanti i proizvodi u posmatranom procesu nalaze.

Pretpostavimo da supstance M , N , R , i S u idealnom gasnom stanju čine smešu, u kojoj hemijski reaguju, prema jednačini:



Promena Gibsove energije za ovu reakciju na temperaturi T i na pritisku smeše p , prema jednačini (15.18) iznosi:

$$\Delta G = \sum_B \nu_B \mu_B = r\mu_R + s\mu_S - m\mu_M - n\mu_N \quad (16.6)$$

Hemijski potencijal idealnog gasa u smeši, koji je prema jednačini (9.18):

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right) \quad (16.7)$$

funkcija je vrste i parcijalnog pritiska svakog pojedinačnog učesnika B u reakciji. Ako su parcijalni pritisci učesnika reakcije (16.5) p_M , p_N , p_R i p_S , promena Gibsove energije reakcije će biti:

$$\Delta G = r\mu_R^0 + s\mu_S^0 - m\mu_M^0 - n\mu_N^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{p_R}{p^0} \right)^r \left(\frac{p_S}{p^0} \right)^s}{\left(\frac{p_M}{p^0} \right)^m \left(\frac{p_N}{p^0} \right)^n} \quad (16.8)$$

Razlika standardnih hemijskih potencijala proizvoda i reaktanata je standardna promena Gibsove energije reakcije na temperaturi T :

$$r\mu_R^0 + s\mu_S^0 - m\mu_M^0 - n\mu_N^0 = \sum_B \nu_B \mu_B^0 = \Delta G^0 \quad (16.9)$$

i ona je funkcija samo temperature. Zamenom ove veličine, jednačina (16.8) postaje:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{p_R}{p^0} \right)^r \left(\frac{p_S}{p^0} \right)^s}{\left(\frac{p_M}{p^0} \right)^m \left(\frac{p_N}{p^0} \right)^n} \quad (16.10)$$

Ova jednačina, izvedena 1886. godine, poznata je pod imenom **Van'thofova reakciona izoterma**. Kako je po jednačini (15.9) vrednost $(-\Delta G)$ merito afiniteta reakcije, analiza jednačine (16.10) zasluzuje posebnu pažnju.

ΔG^0 - standardna promena Gibsove energije reakcije, javlja se kao značajna karakteristika procesa na posmatranoj temperaturi. Njeno fizičko značenje se može protumačiti iz jednačine (16.10) na dva načina. S jedne strane, a to je već poznato, ΔG^0 je promena Gibsove energije hemijske reakcije u kojoj su pritisci svih učesnika reakcije jednaki standardnom pritisku ($p_M = p_N = p_R = p_S = p^0$, kada je $\Delta G = \Delta G^0$). Pošto je to tako, sledi da će se reakcija za koju je $\Delta G^0 < 0$, spontano odigravati s leva u desno, ukoliko su svi učesnici procesa na standardnom pritisku.

Drugo značenje ΔG^0 sagledava se, ako se reakcija (16.5) posmatra pod uslovom hemijske ravnoteže, kada je $\Delta G = 0$. U stanju ravnoteže, pritisci prisutnih vrsta moraju imati ravnotežne vrednosti (obeležene subscriptom e). U kasnijem tekstu, gde ne može biti zabune, subscript e biće izostavljen. Iz jednačine (16.10) sledi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{\left(\frac{p_R}{p^0} \right)^r \left(\frac{p_S}{p^0} \right)^s}{\left(\frac{p_M}{p^0} \right)^m \left(\frac{p_N}{p^0} \right)^n} \quad (16.11)$$

Pošto ΔG^\ominus predstavlja konstantnu vrednost za datu reakciju na ponašanju temperaturi, i vrednost pod logaritmom u napred datoj jednačini ima iste osobine. Ona je nazvana **standardna konstanta ravnoteže** i obeležena je simbolom K^\ominus .

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^r \left(\frac{p_S}{p^\ominus}\right)^s}{\left(\frac{p_M}{p^\ominus}\right)^m \left(\frac{p_N}{p^\ominus}\right)^n} \quad (16.12)$$

Treba podvući da bilo kakav skup parcijalnih pritisaka učesnika procesa koji u navedenom količniku daju vrednost K^\ominus , odgovara ravnotežnom stanju sistema. To znači da sastav ravnotežne smeše istog sistema od slučaja do slučaja može biti veoma različit, što zavisi od pritisaka komponenta u početku reakcije.

Konstanta K^\ominus se u opštem slučaju često predstavlja u skraćenom obliku na sledeći način:

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \quad (16.13)$$

gde simbol ν_B označava proizvod, dok su ν_B - stehiometrijski koeficijenti učesnika reakcije. U konstanti ravnoteže činioci $(p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ odnose se na stanje ravnoteže. Kako se to podrazumeva, subskript e (kako je to pisano u jednačini (16.11) i (16.11) u literaturi se izostavlja, što će se i ovde nadalje činiti, jer bi se izraz u kojima figuriraju, bez potrebe opterećivali simbolima.

Iz jednačina (16.11) i (16.12) proističe:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (16.14)$$

i sagledava se neposredna veza ΔG^\ominus i položaja hemijske ravnoteže. Ako je za neku reakciju $\Delta G^\ominus < 0$, tada je $K^\ominus > 1$, a to prema (16.12) znači da će u stanju ravnoteže posmatranog sistema proizvodi dominirati u sistemu. Ukoliko se u reakcionoj smeši takvog sistema u početku nalaze reaktanti pri relativno većim pritisacima od proizvoda, ili čak ako su svi učesnici na standardnom pritisku, reakcija će, težeći stanju ravnoteže, spontano teći udesno.

Vrednostima $\Delta G^\ominus > 0$, odgovara $K^\ominus < 1$; u stanju ravnoteže ovaj sistem sadrži relativno više reaktanata a manje proizvoda. Reakcija u takvom slučaju ipak može da teče spontano, ako se podeli od niskog početnog pritiska proizvoda, a visokog pritiska reaktanata. Podešavanjem parcijalnih pritisaka učesnika reakcije, moguće je voditi proces u željenom pravcu, čime se utiče i na prinos reakcije.

Neka to pokaže sledeći primer. U reakciji:



$\Delta H^\ominus(1273K) = 154 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta G^\ominus(1273K) = 19,07 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pozitivna

vrednost ΔG^\ominus znači, da će reakcija spontano teći u pravcu stvaranja J_2 , ako su parcijalni pritisci J_2 i J u reagujućem sistemu jednaki standardnom pritisku.

Ako je međutim, pritisak J_2 koji je reaktant, jednak standardnom pritisku p^\ominus , a pritisak atomskog joda deset puta manji, promena Gibbsove energije reakcije biće:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_J} = 19,07 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + \\ &+ 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1273 \text{ K} \ln \frac{0,1^2}{1} = -29,52 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vrednost $\Delta G < 0$ znači, da će reakcija spontano teći u smeru disociiranja molekularnog joda, što se postiglo podešavanjem parcijalnih pritisaka učesnika u procesu.

Ako se razmotri način na koji se jednačinom izražava hemijska reakcija, kao i izraz za konstantu ravnoteže K^\ominus , (16.12), može se videti da velikoj numeričkoj vrednosti konstante ravnoteže odgovara veliko učešće proizvoda a malo učešće reaktanata u ravnotežnoj smeši. Pošto je, prema jednačini (16.14): $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, dok je prema Gibbs-Helmholtzovoj jednačini $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, iz ovih relacija se može izvesti da su standardna konstanta-ravnoteže K^\ominus , standardna promena entalpije ΔH^\ominus , i standardna promena entropije ΔS^\ominus za jednu hemijsku reakciju, u sledećoj zavisnosti:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT} = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad (16.15)$$

Konstanta ravnoteže K^\ominus po svojoj vrednosti biće velika, ako je ΔS^\ominus za posmatranu reakciju veoma pozitivno, a promena entalpije veoma negativna. Može se stoga reći, da će se u sistemu u kome se događa hemijska reakcija prvenstveno graditi molekuli koji imaju najveću entropiju, a najmanji sadržaj energije.

STANDARDNA KONSTANTA RAVNOTEŽE K^\ominus I KONSTANTE K_p , K_c , K_f I K_n ZA REAKCIJE IDEALNIH GASOVA

Iz praktičnih razloga, konstanta ravnoteže u homogenoj gasnoj smeši često se izražava pomoću pritisaka, koncentracija, molskih udelela ili količina reagujućih gasova.

Ako su p_b - parcijalni pritisci gasova u ravnotežnoj smesi (izraženi u paskalima), konstanta ravnoteže K_p predstavlja odnos:

$$K_p = \prod_b (p_b)^{\nu_b} \quad (16.16)$$

i ima jedinicu $\text{Pa}^{\sum \nu_b}$. U novijoj literaturi se suma stehiometrijskih koeficijenata učesnika reakcije (stehiometrijski zbir reakcije), $\sum \nu_b$, obeležava samo simbolom Σ , pa će se tako i ovde nadalje činiti. U poređenjem jednačina (16.16) i (16.13), lako se uočava veza:

$$K_p = \prod_b \left(\frac{p_b}{p^\ominus} \right)^{\nu_b} \prod_b (p^\ominus)^{\nu_b} = K^\ominus (p^\ominus)^\Sigma \quad (16.17)$$

Konstanta ravnoteže K_c izražena je koncentracijama reagujućih gasova, c_b (mol m^{-3}) u ravnotežnoj smesi:

$$K_c = \prod_b (c_b)^{\nu_b} \quad (16.18)$$

K_c ima jedinicu (mol m^{-3}) $^\Sigma$. Prema Klapejronovoj jednačini, za svaki gas u smesi je $p_b V = n_b RT$, gde je V ukupna zapremina smese (m^3), a n_b - količina posmatranog gasa (mol), te je koncentracija gasa u smesi: $c_b = n_b/V = p_b/RT$. Standardna konstanta ravnoteže K^\ominus i K_c su stoga u odnosu:

$$K_c = \prod_b \left(\frac{p_b}{RT} \right)^{\nu_b} = \prod_b \left(\frac{p_b}{p^\ominus} \right)^{\nu_b} \prod_b \left(\frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\nu_b} = K^\ominus \left(\frac{p^\ominus}{RT} \right)^\Sigma \quad (16.19)$$

Standardna konstanta ravnoteže K^\ominus zavisi od temperature, a ne zavisi od ukupnog pritiska sistema; K_c i K_c , što se može zaključiti iz jednačina (16.17) i (16.19), takođe se neće menjati sa promenom ukupnog pritiska sistema.

Konstanta ravnoteže, koja predstavlja odnos moljskih udela reagujućih vrsta u stanju ravnoteže y_b , u SI (internacionalnom sistemu mera) ima simbol K_y (ranije K_c) a definisana je jednačinom:

$$K_y = \prod_b (y_b)^{\nu_b} \quad (16.20)$$

Molski udco, $y_b = p_b/p$, gde je p - ukupni pritisak sistema, pa unošenjem u jednačinu (16.20) sledi:

$$K_y = \prod_b \left(\frac{p_b}{p} \right)^{\nu_b} = \prod_b \left(\frac{p_b}{p^\ominus} \right)^{\nu_b} \prod_b \left(\frac{p^\ominus}{p} \right)^{\nu_b} = K^\ominus \left(\frac{p^\ominus}{p} \right)^\Sigma \quad (16.21)$$

Kako K^\ominus ne zavilal od ukupnog pritiska sistema, desna strana ove jednačine pokazuje da će se, osim u slučaju kada je $\Sigma = 0$, promenom ukupnog pritiska ravnotežno stanje menjati i K_y . Pošto u K_y neposredno učestvuju relativne količine učesnika reakcije, ova jednačina ukazuje na mogućnost uticanja na prinos reakcije podražavanjem pritiska sistema.

Konstanta K_n predstavlja odgovarajući odnos količina učesnika procesa u ravnotežnoj smesi:

$$K_n = \prod_b (n_b)^{\nu_b} \quad (16.22)$$

Ukoliko se u ovu jednačinu uvede: $n_b = y_b n$, gde je n - ukupna količina materije sistema, a zatim u nju zameni i jednačina (16.21), sledi:

$$K_n = \prod_b (y_b)^{\nu_b} \prod_b (n)^{\nu_b} = K^\ominus \left(\frac{n p^\ominus}{p} \right)^\Sigma \quad (16.23)$$

Iz jednačina (16.17), (16.19), (16.21) i (16.23) može se zaključiti, da u slučaju kada je $\Sigma = 0$, a to je kada se u toku reakcije količina materije sistema (izražena molovima) ne menja, mora biti:

$$K^\ominus = K_p = K_c = K_y = K_n \quad (16.24)$$

ZAVISNOST-STANDARDNE KONSTANTE RAVNOTEŽE OD TEMPERATURE

Standardna konstanta ravnoteže u neposrednoj je vezi sa standardnom promenom Gibsove energije reakcije, pa se njena temperaturna zavisnost i sagledava kroz zavisnost ΔG^\ominus od temperature.

Kada se podle od Gibbs-Helmholtzove jednačine (8.31), koja za standardne uslove reaktanata i proizvoda reakcije glasi:

$$\frac{d(\Delta G^\ominus/T)}{dT} = - \frac{\Delta H^\ominus}{T^2}$$

i zameni $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, sledi:

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{R T^2} \quad (16.25)$$

Ova jednačina poznata je pod imenom Vanthofove reakcione izobare i definiše temperaturni koeficijent logaritma K^\ominus . Kada je ovaj koeficijent pozitivan, sa porastom temperature K^\ominus će da se povećava i obratno. Iz desne strane jednačine se vidi da će on za endotermne reakcije ($\Delta H^\ominus > 0$) biti pozitivan. Sa porastom temperature, K^\ominus ovakvih reakcija raste, što znači da se ravnoteža reakcije pomera udesno, u prilog stvaranja produkata. Nasuprot tome, K^\ominus opada sa porastom temperature kod egzotermnih reakcija, za koje je $\Delta H^\ominus < 0$ (primer za ovo je sinteza amonijaka, koja će biti razmatrana u donjim tekstovima).

Da bi se odredila vrednost K^\ominus , diferencijalnu jednačinu (16.25) je potrebno integrirati.

Ukoliko je temperaturni interval u kome se posmatra promena K^e dovoljno mali, standardna promena entalpije reakcije, ΔH^e , može se smatrati praktično konstantnom. Neodređeni integral jednačine (16.25):

$$\int d \ln K^e = \int \frac{\Delta H^e}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (16.26)$$

dnjo kao rešenje:

$$\ln K^e = -\frac{\Delta H^e}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (16.27)$$

gde je C - konstanta integriranja. Pod pomenutim uslovom da je $\Delta H^e \approx \text{const}$, (16.27) predstavlja jednačinu prave linije u koordinatnom sistemu $\ln K^e - 1/T$. U slučaju da su poznate vrednosti konstanti ravnoteža na nekoliko temperatura, može se konstruisati pomenuta funkcija; grafičkim putem se odredi koeficijent pravca prave, koji iznosi $\Delta \ln K^e / \Delta (1/T) = -\Delta H^e / R$, a iz ovoga se onda može lako izračunati srednja standardna promena entalpije reakcije, ΔH^e , koja važi za posmatrani interval temperature.

Ako se $\log K^e$ izrazi kao funkcija $(1/T)$, jednačina (16.27) se predstavlja u alternativnom obliku:

$$\log K^e = -\frac{\Delta H^e}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} + C' \quad (16.27.a)$$

Ova se funkcija grafički predstavlja u koordinatnom sistemu $\log K^e - 1/T$. Koeficijent pravca funkcije ima tada vrednost $\Delta \log K^e / \Delta (1/T) = -\Delta H^e / 2,303 R$ i iz njega se može isto tako odrediti srednja standardna promena entalpije reakcije, ΔH^e .

Pod istom pretpostavkom, da je $\Delta H^e \approx \text{const}$, može se jednačina (16.26) integrirati u granicama temperature T_1 do T_2 , kada će se dobiti jednačina:

$$\ln \frac{K^e(T_2)}{K^e(T_1)} = \frac{\Delta H^e}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (16.28)$$

Ovaj oblik jednačine omogućuje da se odredi srednja standardna promena entalpije reakcije, ΔH^e , u intervalu temperature T_1 i T_2 , ako su za ove temperature poznate standardne konstante ravnoteže $K^e(T_1)$ i $K^e(T_2)$; isto tako, ako su poznate ΔH^e i vrednost K^e na jednoj temperaturi, može se pomoću ove jednačine izračunati K^e na nekoj drugoj temperaturi, ako je ona u intervalu u kome je $\Delta H^e \approx \text{const}$.

Primer. Za reakciju: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$,

konstantne ravnoteže na različitim temperaturama iznose:

K^e	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$2,47 \cdot 10^{-1}$
T/K	500	600	700	800

Na osnovu ponašanja konstante ravnoteže oceniti da li je proces egzoterman ili endoterman i grafičkim putem odrediti srednju standardnu promenu entalpije reakcije u opsegu temperature 500-800 K.

U datom primeru zapaža se da konstanta ravnoteže raste sa porastom temperature i stoga se prema jednačini (16.25) ili (16.28) može zaključiti da je $\Delta H^e > 0$, odnosno da je reakcija endotermna.

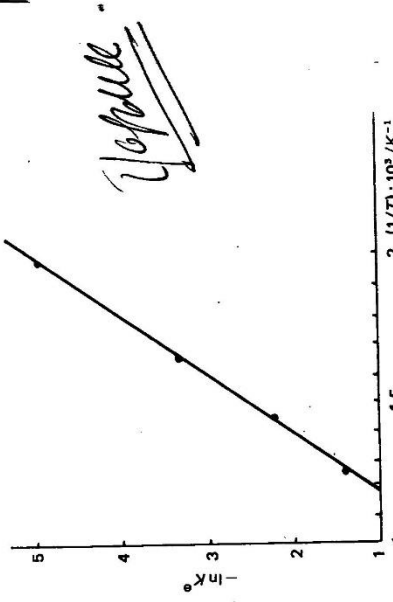
Da bi se grafičkim putem odredila vrednost ΔH^e za reakciju, koristi se jednačina (16.27). Potrebni podaci za grafički prikaz funkcije $\ln K^e = f(1/T)$, koji odgovaraju vrednostima u posmatranom primeru su:

$\ln K^e$	-4,88	-3,30	-2,20	-1,40
$(1/T) \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	2,00	1,67	1,43	1,25

Prema jednačini (16.27), nagib dobijene prave je $-(\Delta H^e/R)$ te sledi:

$$\Delta H^e = -R \left[\frac{\Delta \ln K^e}{\Delta (1/T)} \right] = -8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\left[\frac{-4,9 - (-1)}{2,0 - 1,18} \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \right] = 39,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Sl. 16.1. Grafički prikaz funkcije $\ln K^e$ od $1/T$

Zavisnost K^e od temperature daleko je složenija ako se mora voditi računa o promeni ΔH^e sa temperaturom, koja je, uz uslov konstantnog pritiska, određena Kirchoffovim zakonom (14.18). Za izračunavanje standardne konstante ravnoteže reakcije K^e na temperaturi T , biće opisane dve različite postupke, pod pretpostavkom da je opšti oblik funkcije razlike toplotne

nih molarnih kapaciteta učesnika reakcije dat jednačinom (14.21):

$$\Delta C_p^\ominus = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$$

Prva varijanta mogla bi biti korišćenje jednačine (16.14), po kojoj je: $\ln K^\ominus = -\Delta G^\ominus/RT$. Da bi se odredila vrednost K^\ominus reakcije na temperaturi T , potrebno je znati promenu Gibsove energije reakcije, ΔG^\ominus , na istoj temperaturi. Ova se može odrediti po ranije opisanom postupku, korišćenjem jednačine (15.25).

Po drugoj varijanti, za isti pretpostavljeni oblik funkcije ΔC_p^\ominus , prema Kirhofovom zakonu se može napisati:

$$d(\Delta H^\ominus) = \Delta C_p^\ominus dT = (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT \quad (16.29)$$

Neodređeni integral ove jednačine je (vidi jednačinu 14.23):

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_0^\ominus + \Delta aT + \Delta bT^2/2 + \Delta cT^3/3 + \dots \quad (16.30)$$

gde je ΔH_0^\ominus – konstanta integraljenja, koja se može izračunati ako se osim toplotnih molarnih kapaciteta učesnika reakcije zna i ΔH^\ominus za posmatranu reakciju na nekoj temperaturi u posmatranom opsegu.

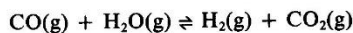
Funkcija (16.30) se sada u celini mora uvesti u jednačinu (16.26), čijim integraljenjem se dobija:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta H_0^\ominus}{RT} + \frac{\Delta a \ln T}{R} + \frac{\Delta bT}{2R} + \frac{\Delta cT^2}{6R} + \dots + C \quad (16.31)$$

Da bi se izračunala integraciona konstanta C , potrebno je znati K^\ominus za reakciju na nekoj temperaturi unutar posmatranog opsega.

Prema tome, da bi se primenom jednačine (16.31) odredila standardna konstanta ravnoteže neke hemijske reakcije na željenoj temperaturi, potrebno je poznavati molarne toplotne kapacitete, $C_{p,m}^\ominus$, za sve učesnike reakcije, kao i jednu vrednost ΔH^\ominus i jednu vrednost K^\ominus za posmatranu reakciju i to na nekim temperaturama koje leže u intervalu u kome važe i temperaturne funkcije $C_{p,m}^\ominus$ učesnika reakcije.

Primer. Potrebno je odrediti standardnu konstantu ravnoteže K^\ominus na 800 K za reakciju:



Iz termodinamičke literature nađeni su za ovaj sistem sledeći podaci:

Funkcije molarnih toplotnih kapaciteta učesnika reakcije od temperature na standardnom pritisku, u $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$:

$$C_{p,m}^\ominus(\text{CO}) = 26,874 + 6,970 \cdot 10^{-3} T + 8,204 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 30,373 + 9,619 \cdot 10^{-3} T + 11,846 \cdot 10^{-7} T^2$$

balona od paladijuma, platine ili iridijuma, koji je spojen sa manometrom. višim temperaturama (Pd iznad 300 °C), ovi metali selektivno propuštaju vodonik a ostale gasove ne; ovaj će stoga ulaziti u balon, sve dok se njegov pritisak u balonu i parcijalni pritisak u smeši koja okružuje balon ne izjednače. Količina vodonika u sistemu izračunava se iz izmerenog pritiska na manometru i zapremine sistema.

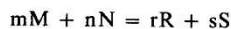
Postoje i razne druge metode za analizu smeše gasova koje se zasnivaju na različitoj unutrašnjoj gustini transmisije, toplotnoj provodljivosti, metode merenja nekih drugih optičkih osobina ili merenja električne provodljivosti gasova.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA U SMEŠI REALNIH GASOVA

Standardna konstanta ravnoteže zavisi od temperature, a ne zavisi od ukupnog pritiska sistema. No, ako se njena vrednost za gasne ravnoteže računa iz jednačine (16.13), sa porastom pritiska dobijaće se vrednosti koje sve više odstupaju od vrednosti konstante K^\ominus , koja je sa vrednošću standardne promene Gibsove energije reakcije povezana relacijom (16.14).

Jednačina (16.13) važi, naime, samo pod uslovom da su reagujuće vrste u idealnom gasnom stanju. Na većim pritiscima Vandervalsove sile u gasovima se ne mogu zanemariti i u termodinamičkim relacijama se odstupanje od idealnog ponašanja mora uzeti u obzir uvođenjem fugaciteta (vidi glavu 8) umesto pritiska gasova.

Pretpostavimo da su učesnici reakcije (16.5):



u realnom gasnom stanju. Njihovi hemijski potencijali se tada moraju izraziti jednačinom (8.45), u opštem slučaju na sledeći način:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

Kada se ova vrednost hemijskog potencijala, umesto one u jednačini (16.7) prosledi kroz jednačine (16.6) do (16.12), za standardnu konstantu ravnoteže dobija se vrednost:

$$K^\ominus = \frac{(f_R/p^\ominus)^r (f_S/p^\ominus)^s}{(f_M/p^\ominus)^m (f_N/p^\ominus)^n}$$

U opštem slučaju, standardna konstanta hemijske ravnoteže gasova u realnoj smeši, predstavlja se u skraćenom obliku na sledeći način:

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (16.47)$$

nosti f_B i molaskog udela $x_B : a_B = f_B \cdot x_B$. U idealnoj smeši $f_B = 1$, a u realnoj smeši $f_B \rightarrow 1$, kada $x_B \rightarrow 1$.

Promena Gibsove energije hemijske reakcije:

$$\Delta G = \sum_B \nu_B \mu_B$$

ako se reakcija odigrava u tečnoj smeši, obzirom na jednačinu (16.48) biće:

$$\Delta G = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \prod_B (f_B x_B)^{\nu_B} \quad (16.49)$$

gde je $\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus = \Delta G^\ominus$ - standardna promena Gibsove energije reakcije.

U stanju ravnoteže $\Delta G = 0$, te je:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \prod_B (f_B x_B)^{\nu_B} = -RT \ln K^\ominus$$

Prema tome, standardna konstanta hemijske ravnoteže u tečnoj smeši

$$K^\ominus = \prod_B (f_B x_B)^{\nu_B} \quad (16.50)$$

je:

$$K^\ominus = K_c \cdot \prod_B (f_B)^{\nu_B} \quad (16.51)$$

Ova konstanta može da se prikaže u obliku proizvoda:

K_c je veličina, koja u realnom sistemu zavisi od sastava smeše, jer su koeficijenti aktivnosti funkcija sastava. Samo u idealnom sistemu, kada su vrednosti svih koeficijentata aktivnosti učesnika reakcije jednaki jedinici, postaje $K_c = K^\ominus$. Konstante, koje kao i K_c ne sadrže koeficijente aktivnosti učesnika reakcije i stoga u realnom sistemu njihova vrednost odstupa od standardne konstante ravnoteže, zovu se **formalne konstante ravnoteže** (osim K_c , to su K_p , K_m i dr.).

Kao što je već poznato, tečnu smešu čine supstance sličnih fizičkih osobina. Ovakvu smešu, na primer, predstavlja sistem u kome reaguju sirćetna kiselina i etanol, u produkte etilacetat i vodu.

U slučaju da su učesnici reakcije rastvoreni u inernom rastvaraču, njegova količina se mora uzeti u obzir kada se određuje ukupna količina sistema, $\sum n$, koja služi za određivanje molaskog udela supstanci u sistemu ($x_B = n_B / \sum n$).

Molski udeli komponenata, x_B , i njihovi molariteti c_M (mol dm⁻³) u nekom određenom sistemu su proporcionalni. Imajući u vidu ovu proporcionalnost, može se definisati konstanta ravnoteže K_{c_M} kao odgovarajući odnos molariteta reagujućih vrsta:

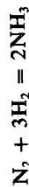
$$K_{c_M} = \prod_B [c_M(B)]^{\nu_B}$$

I ova konstanta (tzv. koncentraciona konstanta) predstavlja formalnu konstantu ravnoteže: u nju ulaze eksperimentalno merene vrednosti i ona nije termodinamički određena. Kako u proporcionalnosti molariteta i molaskog udela komponenata igra ulogu i gustina sistema, poslednja konstanta zavisi i od fizičkih osobina kako reaktanata, tako i rastvarača u sistemu.

i ona je sa standardnom promenom Gibsove energije reakcije u vezi kroz jednačinu (16.14):

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

Ilustracije radi, navešćemo primer sinteze amonijaka na 450 °C u homogenom gasovitoj fazi:



Pri različitim vrednostima odnosa pritiska p/p^\ominus , prikazane su vrednosti konstanti obeleženih simbolom $K(p/p^\ominus)$, koje su računata primenom jednačine (16.13), i za iste uslove izračunate vrednosti K^\ominus , primenom (16.47):

p/p^\ominus	$K(p/p^\ominus)$	K^\ominus
10	$4,34 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$
50	$4,76 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$
100	$5,26 \cdot 10^{-5}$	$4,04 \cdot 10^{-5}$
600	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$
1000	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
2000	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Iz prikazanih podataka vidi se, da već pri pritisku od 100 p^\ominus počinje odstupanje $K(p/p^\ominus)$ od konstantne vrednosti. Konstante K^\ominus zadržavaju prilično nepromenjenu vrednost i slažu se sa teorijskim vrednostima, sve do veoma velikih pritiska.

Za izračunavanje fugaciteta gasova pri poznatim pritiscima, korisno služe vrednosti odnosa fugaciteta i pritiska, (f/p), koje se kao funkcija pri- zovu se koeficijent fugaciteta.

RAVNOTEŽE HEMIJSKIH REAKCIJA U HOMOGENIM TEČNIM SISTEMIMA

Višekomponentne tečne faze dele se na smeše i rastvore. Hemijski potencijali komponenata u jednoj i drugoj vrsti izražavaju se na različite načine, pa su stoga i izrazi za standardnu konstantu ravnoteže u ovim sredinama različiti.

HEMIJSKA RAVNOTEŽA U TEČNIM SMEŠAMA

Molaski potencijali komponenata tečne smeše izražavaju se jedna-

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B \quad (16.48)$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

gde je a_B - molaski potencijal komponente. a_B je proizvod koeficijenta aktiv-

RAVNOTEŽA HEMIJSKIH REAKCIJA U HETEROGENOM SISTEMU

Heterogena hemijska ravnoteža, uspostavlja se u sistemu koji sadrži dve ili više faza. Posmatranje heterogenih ravnoteža biće ograničeno na sisteme u kojima faze u tečnom ili čvrstom stanju sadrže samo po jednu komponentu.

Jedan primer ravnoteže u heterogenom sistemu, u kome su zastupljene dve čvrste i jedna gasovita faza, je ona koja se uspostavlja u reakciji:



Promena Gíbsove energije za ovu reakciju je:

$$\begin{aligned} \Delta G = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} &= \mu^*(\text{CaO},\text{s}) + \mu^{\ominus}(\text{CO}_2,\text{g}) + \\ &+ RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\ominus}} \right) - \mu^*(\text{CaCO}_3,\text{s}) \end{aligned}$$

Pošto je za čiste supstance u čvrstom ili tečnom stanju $\mu^{\ominus} \approx \mu^*$ (vidi jednačinu 8.43), može se napisati:

$$\Delta G = \mu^{\ominus}(\text{CaO},\text{s}) + \mu^{\ominus}(\text{CO}_2,\text{g}) - \mu^{\ominus}(\text{CaCO}_3,\text{s}) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\ominus}} \right)$$

Suma prva tri člana desne strane jednačine čini standardnu promenu Gibsove energije reakcije, ΔG^\ominus . U stanju ravnoteže, $\Delta G = 0$ i iz ovog uslova proističe:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)$$

S obzirom da je $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, standardna konstanta ravnoteže za ovaj proces je:

$$K^\ominus = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

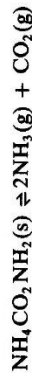
U sastav standardne konstante ravnoteže za posmatrani heterogeni proces, u sistemu gde se čvrste faze sastoje samo od jedne komponente, osim konstante p^\ominus , ulazi samo pritisak gasovite faze.

Do istog zaključka bi se došlo posmatranjem ravnoteža u drugim heterogenim sistemima opisane vrste. U opštem slučaju, konstanta ravnoteže u heterogenom sistemu može se izraziti na sledeći način:

$$K^\ominus = \prod_{\text{b.g.}} \left(\frac{p_{\text{b}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_{\text{b}}} \quad (16.56)$$

Dok standardna konstanta ravnoteže sadrži od podataka koji se tiču učesnika reakcije, samo parcijalne pritiske učesnika koji su u sistemu u gasovitoj fazi, standardna promena Gibsove energije reakcije sadrži hemijske potencijale svih učesnika u procesu. Zbog toga, sistem u kome se posmatra heterogena ravnoteža mora biti kompletan i sadržati sve učesnike u reakciji. U napred datom primeru, samo u prisustvu sva tri učesnika reakcije: CaO (s), CaCO_3 (s) i CO_2 (g), u ravnoteži na datoj temperaturi pritisak ugljen-dioksida će biti konstantan i jednak: $p_{\text{CO}_2} = K^\ominus p^\ominus$ (Pa).

Jedan primer heterogene ravnoteže reakcije u kojoj se mol čvrste supstance razlaže na tri mola gasa, je razlaganje amonijum-karbamata:



Standardna konstanta ravnoteže ove reakcije je:

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)$$

Zbog konstantnosti proizvoda s desne strane znaka jednakosti, povišenjem pritiska CO_2 , ili još mnogo efikasnije, povišenjem pritiska NH_3 u sistemu, može se suzbiti razlaganje karbamata.

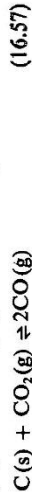
Primer heterogene ravnoteže u kojoj su reaktanti i proizvodi reakcije raspoređeni u fazama koje su u tri agregatna stanja, ima se u reakciji:



za koju je standardna konstanta ravnoteže:

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2}$$

Od velikog tehničkog značaja je heterogena reakcija, koja se u metalurškim pećima odigrava po jednačini koju je dao Boudouar (Boudouar):

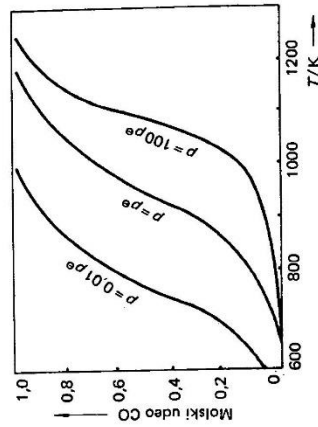


Od ravnoteže ove reakcije zavisi kako će se po pojedinim temperaturnim zonama peći odigravati proces redukcije oksidnih ruda metala.

Standardna konstanta ravnoteže ove reakcije može se na jedan način izraziti po jednačini (16.56). No ako je x - molski udeo ugljen-monoksida u ravnotežnoj gasnoj smeši a p - ukupni pritisak smeše, važe odnosi: $p_{\text{CO}} = x \cdot p$ i $p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot p = (1-x)p$. Stoga se može napisati:

$$K^\ominus = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\ominus)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\ominus} = \frac{x^2}{(1-x)} \frac{p}{p^\ominus}$$

Molски udeo CO u gasnoj smeši zavisi od ukupnog pritiska smeše i od temperature. Na sl. 16.2. prikazana je zavisnost sastava ravnotežne smeše od temperature, pri tri različita pritiska. Ako je na primer pritisak



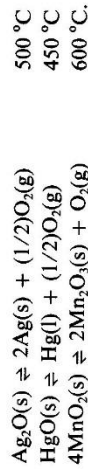
Sl. 16.2. Molски udeo CO u ravnoteži reakcije (16.57) kao funkcija pritiska i temperature.

$p = p^\ominus = 101,3$ kPa, na temperaturama iznad 1200 K ravnotežna smeša sadrži gotovo samo CO, dok ispod 700 K u smeši apsolutno dominira CO₂. Na sobnoj temperaturi u prisustvu ugljenika, ugljen-monoksid je termodinamički nestabilan i sistem ga može sadržati više od teorijske količine jedino usled velike sporosti reakcije $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ pri ovim uslovima. Na priloženoj slici vidi se da povećanje pritiska ravnotežne smeše pomera ravnotežu reakcije (16.57) ulevo, u smislu smanjivanja ukupne zapremine sistema, a u skladu sa Lešateljje-Braunovim principom.

Pritisak razlaganja. Govoreći o primerima heterogenih reakcija, moglo se primetiti da svakoj temperaturi reakcione smeše odgovara ravnotežni pritisak gasovite faze, koji zavisi od vrednosti standardne konstante ravnoteže. U primerima kada je u gasovitoj fazi samo jedna hemijska vrsta, njen pritisak u stanju ravnoteže na posmatranoj temperaturi potpuno je određen vrednošću standardne konstante ravnoteže.

Može se zamisliti da se pri spoljnom pritisku p^\ominus , polako zagreva CaCO₃(s); na svakoj novoj temperaturi, ako je zagrevanje dovoljno sporo, uspostavljaće se stanje ravnoteže reakcije: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, sa parcijalnim pritiskom ugljen-doksida: $p_{\text{CO}_2} = K^\ominus p^\ominus$. Posmatrana reakcija je endotermna i K^\ominus sa temperaturom raste, što znači da će i ravnotežni pritisak CO₂ u sistemu rasti. Na 700 °C, p_{CO_2} će biti svega $3 \cdot 10^{-2} p^\ominus$, na 800 °C on je već $0,22 p^\ominus$, dok na 882 °C, ravnotežni pritisak CO₂ postiže vrednost spoljnog pritiska, p^\ominus . Temperatura 882 °C zove se temperatura razlaganja za CaCO₃ na pritisak p^\ominus ; na ovoj temperaturi će se pri daljem dovođenju toplote nastaviti razlaganje kalcijum-karbonata, koje prati povećanje zapremine sistema usled razvijanja gasovitog CO₂. Niti će se temperatura, niti pritisak CO₂ moći da promeni, sve dok iz sistema potpuno ne nestane CaCO₃. Kada se ovo dogodi, u sistemu će ostati samo CaO i CO₂ i temperatura će moći dalje da raste, ali se tada više ne može govoriti o posmatranoj ravnoteži, jer sistem više nije kompletan.

Na analogan način dešavaju se i reakcije razlaganja raznih oksida ili sulfida metala. Tako na primer na p^\ominus pri razlaganju jedinjenja prema datim jednačinama, temperature razlaganja iznose:



Heterogena ravnoteža u neidealnom sistemu. U slučaju da su uslovi pri kojima se posmatra heterogena ravnoteža takvi da se gasovi koji učestvuju u hemijskom procesu ne ponašaju idealno, izraz za standardnu konstantu ravnoteže reakcije ima potpuno isti oblik, samo u njemu umesto parcijalnih pritiska gasova učestvuju njihovi fugaciteti, čime je uzeto u obzir odstupanje od idealnog ponašanja.

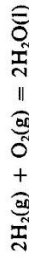
IZRAČUNAVANJE STANDARDNE KONSTANTE RAVNOTEŽE ZA NEKE REAKCIJE

Neposredna zavisnost standardne konstante ravnoteže od standardne promene Gibbsove energije:

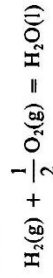
$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (16.58)$$

govori da i K^\ominus , kao i ΔG^\ominus , koja je funkcija stanja sistema, ne zavisi od puta kojim se proces odigrao. Jedna hemijska reakcija, od svog početnog do krajnjeg stanja može da se odigra jednim putem, ali put od istog početnog do istog krajnjeg stanja može da se promeni, na primer u prisustvu katalizatora, a da pri tome vrednost K^\ominus mora ostati ista. Kako se iz jednačine (16.3) može zaključiti konstanta ravnoteže predstavlja odnos dveju konstanti brzina za reaganje učesnika reakcije u dva suprotna smeru: kada je u sistemu prisutan katalizator, obe konstante brzina menjaju se jednak broj puta, a da pri tome njihov količnik ostane konstantan. Na taj način u prisustvu katalizatora menja se jedino brzina postizanja ravnotežnog stanja, ali se neće promeniti ni jedina od termodinamičkih funkcija stanja sistema.

Vrednost standardne konstante ravnoteže K^\ominus , odnosi se na specifičnu reakciju, koja mora biti jasno definisana jednačinom. Tako na primer, jednačina po kojoj se iz vodonika i kiseonika stvara voda na nekoj temperaturi T , može da glasi:



sa odgovarajućom promenom standardne Gibbsove energije reakcije ΔG_1^\ominus i konstantom ravnoteže K_1^\ominus , koje su u relaciji (16.58). No isti hemijski proces može se izraziti i jednačinom:



ali će u ovom slučaju standardna promena Gibbsove energije, ΔG_2^\ominus , biti upola manja:

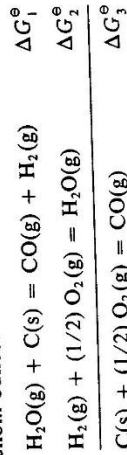
$$\Delta G_2^\ominus = \frac{1}{2} \Delta G_1^\ominus \quad (16.59)$$

Standardna konstanta ravnoteže za drugi slučaj, K_2^\ominus , sa konstantom ravnoteže u prvom slučaju biće u odnosu:

$$K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^{1/2} \quad (16.60)$$

Ukoliko bi posmatrali dve hemijske reakcije i treću, koja predstavlja njihov zbir, kako će biti pokazano na jednom primeru, standardne promene

Gibsove energije i standardne konstante ravnoteže biće za posmatrane reakcije u određenom odnosu:



Pošto je na posmatranoj temperaturi T :

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus \quad (16.61)$$

što, kada se uzme u obzir jednačina (16.58) znači:

$$-RT \ln K_3^\ominus = -RT \ln K_1^\ominus - RT \ln K_2^\ominus,$$

sledi da su i konstante ravnoteže u odnosu:

$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \quad (16.62)$$

Relacije (16.61) i (16.62) mogu se korisno upotrebiti u dve značajne praktične situacije.

Prvo, ukoliko je Gibsova energija (odnosno konstanta ravnoteže) za neku reakciju nepoznata, ili je iz određenih razloga eksperimentalno nedostupna, ako se posmatrana reakcija može iskazati kao zbirna reakcija većeg broja drugih reakcija, promena Gibsove energije odnosno konstanta ravnoteže se shodno relacijama (16.61) i (16.62) nalazi kao zbir pojedinih promena Gibsove energije, odnosno proizvod njihovih konstanti ravnoteže.

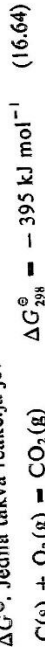
Drugo, poznato je da se u prirodnim uslovima neke reakcije odigravaju spontano samo ako se jednovremeno odigra i neki drugi proces, koji sa praktičnog stanovišta može da bude bez ikakvog značaja. Zahvaljujući ovakvim kuplovanim reakcijama moguće je da se spontano odigravaju mnogi značajni procesi koji pri tome troše deo Gibsove energije kuplovanе reakcije. Drugim rečima, ako glavni proces ima pozitivnu vrednost Gibsove energije (pa zbog toga nije spontan), a kuplovana reakcija negativnu vrednost i to brojčano veću od prethodne, zbirna reakcija će teći spontano, pošto je zbir njihovih promena Gibsove energije negativan.

Kao primer neka posluži reakcija:

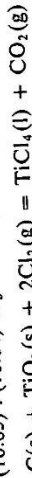


koja bi bila veoma poželjna, jer bi se njome mogao neposredno proizvoditi titan-hlorid iz rude titan-dioksida. Međutim, za ovu reakciju je $\Delta G_{298}^\ominus = -162 \text{ kJ mol}^{-1}$ i vrednost K^\ominus veoma mala, što znači da bi se u ravnotežnoj smeši postizali veoma mali prinosi proizvoda.

Ova reakcija međutim, može da se kombinuje sa nekom drugom reakcijom, kojom će se trošiti proizvod O_2 iz prve reakcije, a ima veoma negativnu promenu ΔG^\ominus . Jedna takva reakcija je:



Zbir reakcija (16.63) i (16.64) daje reakciju:



za koju je $\Delta G^\ominus = 162 - 395 = -233 \text{ kJ mol}^{-1}$. Standardna konstanta ravnoteže za zbirnu reakciju ima sada povoljnu vrednost sa aspekta dobijanja željenog proizvoda TiCl_4 . Sada postaje jasno zašto se ovaj, kao i neki drugi metalni oksidi ne mogu prevesti direktno u hloride, ali hlorovanje ide vrlo efikasno u prisustvu ugljenika.

Ima mnogo reakcija u metabolizmu živih organizama za koje je promena Gibsove energije pozitivna, ali se one događaju veoma efikasno, jer su kombinovane sa odgovarajućim reakcijama u zbirne procese sa zadovoljavajuće negativnim vrednostima promene Gibsove energije.