

در سال سوم دانستید که برای این که یک واکنش شیمیایی به طور خود به خود انجام شود دو شرط اساسی لازم است :

◆ کاهش آنتالپی

◆ افزایش آنتروپی

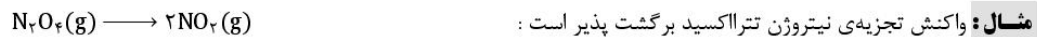
اگر در یک واکنش شیمیایی، هر دو عامل مساعد باشند آن واکنش همواره خود به خود انجام می‌شود و واکنش برگشت هرگز انجام پذیر نیست. مانند سوختن نفت، هیدروکربن ها، مواد آلی، زنگ زدن آهن و

واکنش برگشت ناپذیر : واکنشی است که تا مرز کامل شدن پیش رفته، نمی‌تواند در جهت برگشت پیشرفت کند (تبدیل فرآورده ها به واکنش دهنده ها امکان پذیر نیست).



اگر در یک واکنش شیمیایی یکی از عوامل نامساعد باشد واکنش رفت تحت شرایطی خود به خود و واکنش برگشت نیز تحت شرایطی به طور خود به خود انجام پذیر است. مانند تجزیه‌ی گاز دی‌نیتروژن تترااکسید، واکنش تجزیه‌ی کلسیم کربنات و

واکنش برگشت پذیر : واکنشی است که می‌تواند در جهت برگشت پیشرفت کند (تبدیل فرآورده ها به واکنش دهنده ها امکان پذیر است).



واکنش فوق به علت افزایش آنتروپی در جهت رفت و به علت کاهش آنتالپی در جهت برگشت پیشرفت می‌کند.

سؤال : آیا واکنش های تعادلی همان واکنش های برگشت پذیر هستند ؟

پاسخ : خیر واکنش های تعادلی نوعی واکنش برگشت پذیر است که در یک سامانه‌ی بسته انجام می‌شود. اگر در فرایند فوق ظرف سر بسته نباشد، گاز نیتروژن دی اکسید تولید شده از محیط خارج شده، واکنش برگشت هرگز رخ نخواهد داد. اما در یک ظرف سر بسته سرانجام با افزایش غلظت گاز نیتروژن دی اکسید واکنش برگشت نیز انجام خواهد شد و در زمان معینی سرعت واکنش رفت و برگشت برابر خواهد شد که در آن لحظه یک تعادل شیمیایی برقرار شده است.

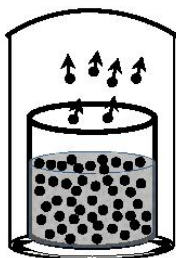
انواع تعادل

◆ تعادل فیزیکی

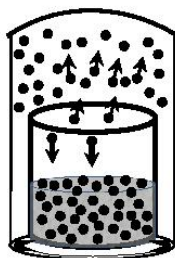
◆ تعادل شیمیایی

تعادل فیزیکی : در یک تعادل فیزیکی بدون آن که ماهیت شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش دچار تغییر شود، از یک حالت فیزیکی به حالت فیزیکی دیگر در می‌آیند. مانند تبدیل مایع به بخار، جامد به مایع، جامد به بخار و

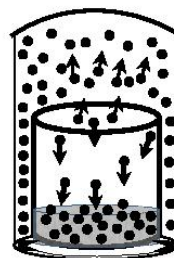
مثال : ظرف سر بسته ای را در نظر بگیرید که محتوی مقداری آب است.



شکل (آ)



شکل (ب)



شکل (ج)

(آ) در آغاز، برخی از مولکول های آب تبخیر شده، در بالای مایع جمع می‌شوند و فاز بخار را تشکیل می‌دهند. مولکول های آب در فاز

بخار نیز به نوبه‌ی خود در جنب و جوش دائمی هستند. (تنها تبخیر انجام می‌شود)

(ب) با گذشت زمان، تعداد مولکول های فاز بخار افزایش می یابد و احتمال برخورد این مولکول ها به سطح مایع بیش تر می شود. آن عده از مولکول ها که به سطح مایع برخورد می کنند، تحت تأثیر نیروی جاذبه ی مولکول های مایع قرار می گیرند و به حالت مایع در می آیند. (میعان نیز انجام می شود اما سرعت تبخیر بیش تر از میعان است)

(ج) سرانجام زمانی فرا می رسد که سرعت تبخیر و میعان برابر می شود و در آن موقع است که بین آب مایع و بخار آب تعادلی برقرار می شود که از نوع فیزیکی است و هنگام تعادل :

سرعت مایع شدن = سرعت بخار شدن

این تعادل را به صورت زیر نشان می دهند و برای نشان دادن حالت تعادل از نماد « \rightleftharpoons » استفاده می کنند :



مفهوم برگشت پذیری

یکی از نمک های آبپوشیده، کبالت (II) کلرید ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) است. این ترکیب صورتی رنگ بر اثر گرم شدن و از دست دادن مولکول های آب، آبی رنگ می شود. اگر این نمک بی آب در هوای مرطوب قرار گیرد، دوباره صورتی رنگ خواهد شد. این واکنش نمونه ای از واکنش های برگشت پذیر است.



اگر واکنش فوق در یک ظرف سرباز انجام شود، هرگز به تعادل نمی رسد اما در ظرف سربسته، تعادلی خواهد بود.

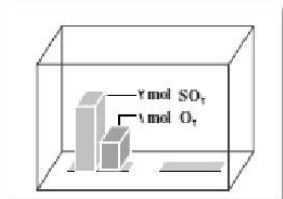
خصوصیات سامانه ی تعادلی

- ◆ سامانه بسته باشد.
- ◆ خواص ماکروسکوپی سامانه (رنگ، غلظت، دما و ...) با گذشت زمان ثابت بماند.
- ◆ در حال تعادل سرعت واکنش رفت و برگشت برابر باشد.
- ◆ سامانه دینامیک یا پویا باشد.



نکته : در سامانه ی تعادلی فرایندهای میکروسکوپی در سطح مولکولی به طور دائمی در حال انجام است یعنی تعادل در مقیاس میکروسکوپی دینامیک و پویاست.

تعادل های شیمیایی



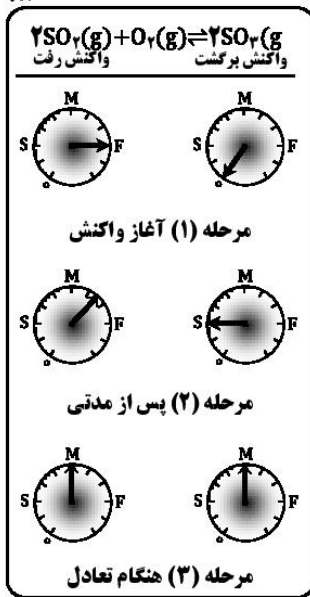
واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید را، در نظر بگیرید :

$$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \text{واکنش رفت :}$$

از آن جا که این واکنش برگشت پذیر است، پس واکنش برگشت آن نیز انجام می شود.



در ظرف واکنش ۲ مول گاز گوگرد دی اکسید و ۱ مول گاز اکسیژن مخلوط شده اند. مراحل برقراری این تعادل به صورت زیر است :



مرحله (۱): از آن جا که در آغاز، غلظت SO_2 و O_2 زیاد است، تنها واکنش رفت با سرعت زیاد انجام می‌شود. سرعت واکنش برگشت صفر است.

مرحله (۲): با گذشت زمان تعدادی از مولکول های SO_2 و O_2 با هم واکنش داده، غلظت آن ها به تدریج کاهش و غلظت SO_3 به تدریج افزایش می‌یابد. بنابراین به تدریج سرعت واکنش رفت کاهش و سرعت واکنش برگشت افزایش می‌یابد.

مرحله (۳): سرانجام زمانی فرا می‌رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود. در این حالت می‌گویند در سامانه‌ی $SO_3 - O_2 - SO_2$ تعادل برقرار شده است.

نکته: در واکنش های تعادلی برای یافتن درک روش تری از چگونگی برقراری تعادل از یک دستگاه فرضی به نام «سرعت سنج» استفاده می‌شود که در آن سرعت را به صورت صفر، آهسته (Slow)، متوسط (Medium)، سریع (Fast) نشان می‌دهد.



مثال: مطابق شکل رو به رو، در یک دمای مشخص، ظرف واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز SO_2 بود، پس از مدتی طبق واکنش $2SO_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) + O_2(g)$ تجزیه شده تعادلی شامل گازهای SO_2 ، SO_3 و O_2 در آن برقرار می‌شود. چگونگی برقراری تعادل را با در این سامانه با رسم شکل توضیح دهید.

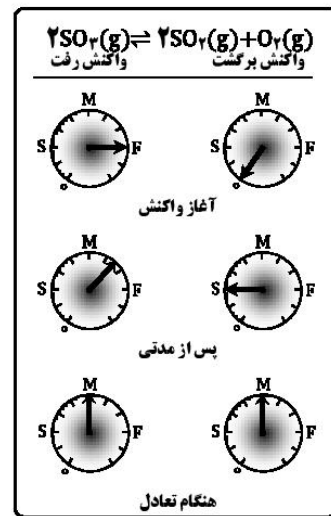
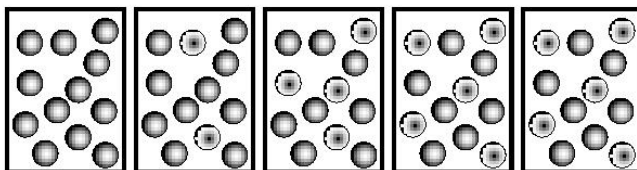
پاسخ:

در آغاز واکنش: غلظت گاز گوگرد تری اکسید زیاد است و تنها واکنش رفت با سرعت زیاد انجام شده و چون غلظت گاز گوگرد دی اکسید و گاز اکسیژن صفر است، پس سرعت واکنش برگشت صفر است.

پس از مدتی: از آغاز واکنش، مولکول های گاز گوگرد تری اکسید تجزیه شده، غلظت آن کاهش یافته و گاز گوگرد دی اکسید و گاز اکسیژن تولید شده و غلظت آن ها افزایش می‌یابد. در نتیجه سرعت واکنش برگشت افزایش و سرعت واکنش رفت کم تر خواهد شد.

در هنگام تعادل: غلظت واکنش دهنده ها و فرآورده ها برابر شده، سرعت واکنش رفت و برگشت یکسان می‌شود و تعادل برقرار خواهد شد.

A B



مثال: شکل های زیر، واکنش فرضی:

$A(g) \rightarrow B(g)$ را نشان می‌دهد. آیا با توجه به ترتیب شکل ها از چپ به راست، میان گونه های A و B تعادل برقرار شده است؟

پاسخ: در شکل چهارم تعادل برقرار شده است. زیرا از شکل چهارم به بعد غلظت گونه ها ثابت مانده و تغییری نکرده است.

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

در آغاز واکنش

در هنگام تعادل		در هنگام تعادل	
واکنش برگشت	واکنش رفت	واکنش برگشت	واکنش رفت
(آ)	(ب)	(ب)	(آ)
(ب)	(ب)	(ب)	(ب)
(ب)	(ب)	(ب)	(ب)

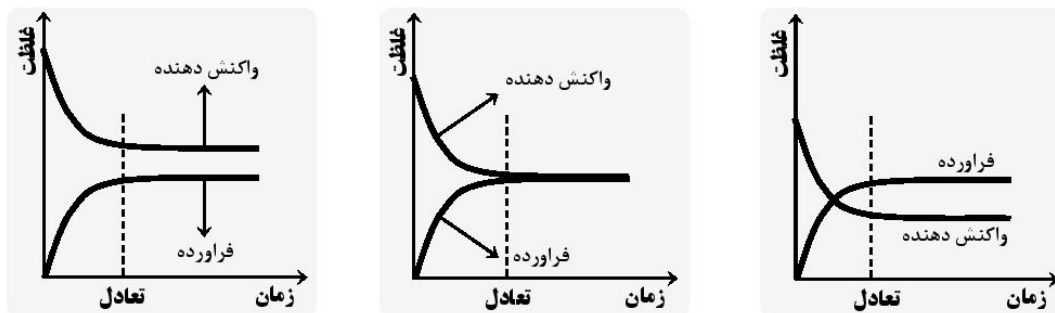
سرعت واکنش برگشت سرعت واکنش رفت سرعت واکنش برگشت سرعت واکنش رفت

مثال: مطابق شکل رو به رو، در یک دمای مشخص، ظرف واکنش دارای دو مول گاز SO_2 و دو مول گاز SO_3 است. کدام مجموعه از «سرعت سنج ها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد؟

پاسخ: (ب) زیرا در آغاز واکنش گاز اکسیژن وجود ندارد. پس سرعت واکنش رفت صفر است. سرعت واکنش برگشت زیاد است. (آ) و (پ) به این علت نادرست هستند که در آن‌ها تعادل برقرار نشده است.

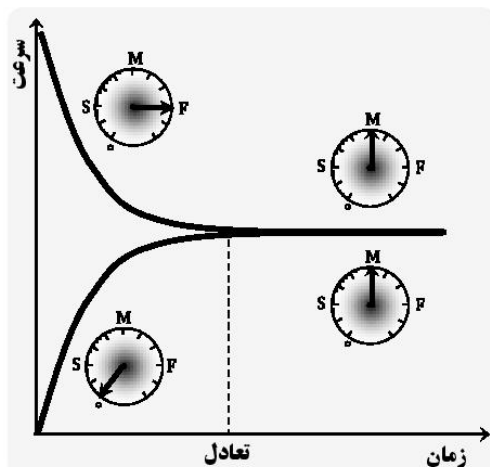
نمودار غلظت - زمان در یک فرایند تعادلی

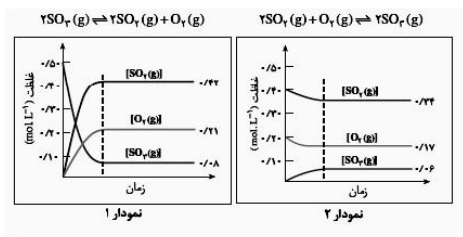
برای نشان دادن نمودار غلظت - زمان در فرایندهای تعادلی از شکل‌های کلی زیر استفاده می‌شود:



نمودار سرعت - زمان در یک فرایند تعادلی

برای نشان دادن نمودار سرعت - زمان در فرایندهای تعادلی از شکل کلی زیر استفاده می‌شود:





مثال: دو نمودار رو به رو، تغییر غلظت هر یک از گونه های شرکت

کننده در واکنش را حین برقراری تعادل میان گازهای SO_2 ، O_2 و SO_3 در دمای 1227°C نشان می دهد. با دقت به نمودارها نگاه کنید و به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید :

آ: در کدام نمودار، غلظت اولیه $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ صفر است؟

ب: در کدام نمودار غلظت اولیه $\text{SO}_2(\text{g})$ صفر است؟

ج: آیا گونه ای وجود دارد که به طور کامل مصرف شده باشد؟

د: روی دو نمودار زمان شروع برقراری تعادل را نشان دهید.

پاسخ:

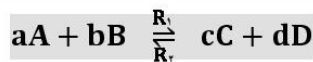
آ: نمودار (۱)

ب: نمودار (۲)

ج: خیر، زیرا گونه ای که به طور کامل مصرف می شود، نمودار زمان را در نقطه ای قطع خواهد کرد.

د: اولین نقطه ای که همگی منحنی ها در آن به حالت افقی در می آیند، نشان دهنده زمان برقراری تعادل است.

قانون تعادل و عبارت ثابت تعادل



$$R_1 = K_1[A]^a[B]^b$$

$$R_2 = K_2[C]^c[D]^d$$

هر گاه یک واکنش تعادلی گازی را به شکل کلی مقابل در نظر بگیرید :

می توان هر یک از واکنش های رفت و برگشت آن را یک واکنش بنیادی

در نظر گرفت و معادله ی سرعت را برای آن ها نوشت :

$$R_1 = R_2$$

در حال تعادل سرعت واکنش های رفت و برگشت برابر است به عبارت دیگر :

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

در نتیجه :

مقادیر K_1 و K_2 در دمای ثابت مقادیر ثابتی هستند. بنابراین نسبت $\frac{K_1}{K_2}$ نیز مقداری ثابت است که این نسبت را با K نشان می دهند و

آن را **ثابت تعادل** می گویند.

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

رابطه ی کلی :

در رابطه ی فوق K را ثابت تعادل و کسر را عبارت ثابت تعادل می گویند.



نکته: در حل مسأله ی پیدا کردن ثابت تعادل باید از غلظت های تعادلی استفاده کرد. (ز آن چه که غلظت پیمادها و مایعات خلاص

تغییر نمی کند، پس در عبارت ثابت تعادل وارد نمی شوند.

مثال: رابطه ی ثابت تعادل را برای واکنش های زیر بنویسید :

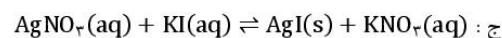
$$K = [\text{CO}_2(\text{g})]$$



$$K = \frac{1}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$$



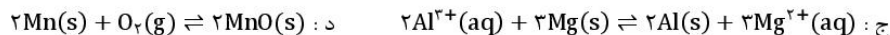
$$K = \frac{[\text{KNO}_3]}{[\text{AgNO}_3][\text{KI}]}$$





نکته: هر چه مقدار ثابت تعادل عدد بزرگ تری باشد نشان می‌دهد که شرایط ترمودینامیکی فرآورده‌ها مساعدتر از واکنش دهنده‌هاست. به عبارت دیگر واکنش زودتر انجام می‌شود. ثابت تعادل ممکن است یکا داشته باشد یا ممکن است یکا نداشته باشد.

مثال: در هر یک از تعادل‌های زیر، رابطه‌ی K را نوشته، یکای آن را مشخص کنید:



پاسخ:

ا: $K = [NH_3][H_2S] = (\text{mol} \cdot L^{-1})(\text{mol} \cdot L^{-1}) = (\text{mol} \cdot L^{-1})^2$

ب: $K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{(\text{mol} \cdot L^{-1})}{(\text{mol} \cdot L^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \cdot L$

ج: $K = \frac{[Mg^{2+}]^3}{[Al^{3+}]^2} = \frac{(\text{mol} \cdot L^{-1})^3}{(\text{mol} \cdot L^{-1})^2} = \text{mol} \cdot L^{-1}$

د: $K = \frac{1}{[O_2]} = \frac{1}{\text{mol} \cdot L^{-1}} = \text{mol}^{-1} \cdot L$



نکته: تنها عاملی که می‌تواند مقدار عددی ثابت تعادل را تغییر دهد، دما است.

تعادل‌های همگن و ناهمگن

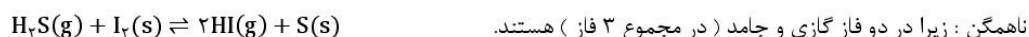
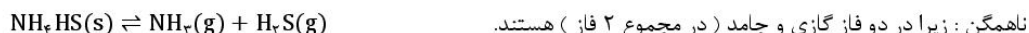
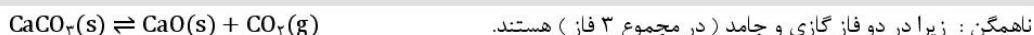
تعادل همگن: تعادلی است که در آن همه‌ی مواد شرکت‌کننده در واکنش در یک فاز هستند.



نکته: غلظت یک ماده‌ی جامد یا مایع خالص، از تقسیم چگالی ماده بر جرم مولی آن به دست می‌آید. چگالی یک ماده‌ی جامد یا مایع خالص در هر دمای معینی ثابت است. از این رو غلظت چنین ماده‌ای بدون توجه به مقدار آن ثابت خواهد بود.

رابطه: $\text{غلظت} = \frac{\text{چگالی}}{\text{جرم مولی}} \Rightarrow M = \frac{\text{g} \cdot L^{-1}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \text{mol} \cdot L^{-1}$

تعادل ناهمگن: تعادلی است که در آن مواد شرکت‌کننده در واکنش در فازهای متفاوتی هستند.



محاسبه‌ی ثابت تعادل با استفاده از غلظت تعادلی مواد

در این حالت می‌توان با قرار دادن غلظت‌های تعادلی داده شده در عبارت ثابت تعادل، مقدار K را به دست آورد.

مثال: اگر پس از برقراری تعادل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ در دمای $500^\circ C$ ، غلظت $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ به ترتیب برابر 0.60 ، 0.42 و 0.11 مول بر لیتر باشد، ثابت تعادل را محاسبه کنید.

پاسخ:
$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0.11)^2}{(0.6)(0.42)^3} = 0.27 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$$

مثال: اگر در تعادل گازی $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ، مقدار ثابت تعادل برابر 50 ، غلظت $H_2(g)$ برابر $1/8 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر و غلظت مولی $I_2(g)$ دو برابر غلظت مولی $H_2(g)$ باشد، غلظت $HI(g)$ در حالت تعادل چند مول بر لیتر است؟

پاسخ:
$$[H_2] = 1/8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}, [I_2] = 2[H_2] = 2(1/8 \times 10^{-2}) = 3/6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}^{-1}$$

ادامه:
$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow 50 = \frac{[HI]^2}{(1/8 \times 10^{-2})(3/6 \times 10^{-2})} \Rightarrow [HI]^2 = 3/24 \times 10^{-4} \Rightarrow [HI] = \sqrt{3/24 \times 10^{-4}} = 1/8 \times 10^{-2}$$

مثال: اگر در تعادل گازی $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ در دمای معین غلظت آمونیاک و نیتروژن به ترتیب برابر 0.3 و 0.1 مول بر لیتر باشد، ثابت این تعادل را محاسبه کنید.

پاسخ:
$$[NH_3] = 0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [N_2] = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [H_2] = 3 \times 0.1 = 0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ادامه:
$$K = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} = \frac{(0.1)(0.3)^3}{(0.3)^2} = 0.03 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$$



نکته: اگر حجم ظرف واکنش پیش تر یا کم تر از یک لیتر باشد، برای به دست آوردن غلظت مولی، باید مقدار مول مواد را بر حجم ظرف تقسیم کرد تا غلظت مولی مواد به دست آید.

مثال: اگر در تعادل گازی $3B \rightleftharpoons 2A$ در یک ظرف ۲ لیتری سر بسته، مقدار A و B به ترتیب برابر 0.4 و $1/2$ مول باشد، ثابت تعادل را در شرایط آزمایش محاسبه کنید.

پاسخ:
$$[A] = \frac{0.4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [B] = \frac{1.2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ادامه:
$$K = \frac{[B]^3}{[A]^2} = \frac{(0.6)^3}{(0.2)^2} = 5.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

مثال: با توجه به تعادل $K = 0.01$ $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ اگر حجم ظرف واکنش ۵ لیتر و مقدار $I_2(g)$ در حالت تعادل برابر 0.1 مول باشد، مقدار $HI(g)$ در این شرایط برابر چند مول است؟

پاسخ:
$$[I_2] = \frac{0.1 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [H_2] = [I_2] = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ادامه:
$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} \Rightarrow 0.01 = \frac{(0.02)(0.02)}{[HI]^2} \Rightarrow [HI]^2 = \frac{(0.02)(0.02)}{0.01} \Rightarrow [HI] = \frac{0.02}{0.1} = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ادامه:
$$[HI] = \frac{n_{HI}}{V} \Rightarrow 0.2 = \frac{n_{HI}}{5} \Rightarrow n_{HI} = 0.2 \times 5 = 1 \text{ mol}$$

محاسبه‌ی ثابت تعادل با استفاده از غلظت‌های اولیه‌ی مواد

هرگاه صحبت از غلظت‌های اولیه‌ی مواد به میان آید، به روش زیر عمل می‌شود:

مرحله‌ی اول: ابتدا یک جدول تشکیل داده، غلظت‌های اولیه‌ی مواد را می‌نویسند:

	aA + bB		⇌	cC + dD	
غلظت اولیه	m	n		o	o

مرحله‌ی دوم: در ردیف دوم جدول، تغییر غلظت‌ها را می‌نویسند:

	aA + bB		⇌	cC + dD	
غلظت اولیه	m	n		o	o
تغییر غلظت	-ax	-bx		+cx	+dx

مرحله سوم: در ردیف سوم جدول، ردیف‌های اول و دوم جدول را با هم جمع بندی می‌کنند که همان غلظت تعادلی است:

	aA	+ bB	⇌	cC	+ dD
غلظت اولیه	m	n		o	o
تغییر غلظت	-ax	-bx		+cx	+dx
غلظت تعادلی	m-ax	n-bx		cx	dx

در پایان غلظت‌های تعادلی را در رابطه‌ی **K** قرار داده، مسأله را حل می‌کنند.

مثال: در محفظه‌ای به حجم یک لیتر و با دمای 250°C ، مقدار 0.30 مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ وارد می‌شود. پس از برقراری تعادل $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ، مقدار 0.26 مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0.3 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.3 \text{ mol. L}^{-1}$$

پاسخ:

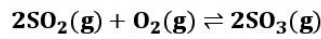
ادامه:

	PCl_5	⇌	PCl_3	+ Cl_2
غلظت اولیه	0.3		o	o
تغییر غلظت	-0.26		+0.26	+0.26
غلظت تعادلی	0.04		0.26	0.26

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0.26)(0.26)}{0.04} = 1.69 \text{ mol. L}^{-1}$$

ادامه:

مثال: در محفظه‌ای به حجم یک لیتر در یک دمای معین 25°C مول 0.25 $\text{SO}_2(\text{g})$ و 0.20 مول $\text{O}_2(\text{g})$ با هم واکنش می‌دهند. پس از برقراری تعادل، 0.16 مول $\text{SO}_3(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما ثابت تعادل را حساب کنید.



معادله:

پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	2SO_2	+ O_2	⇌	2SO_3
غلظت اولیه	0.25	0.2		o
تغییر غلظت	-2x	-0.8		+2x
غلظت تعادلی	0.09	0.12		0.16

حال غلظت‌های تعادلی را در رابطه‌ی **K** قرار داده، مسأله را حل کنید:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(0.16)^2}{(0.09)^2(0.12)} = \frac{0.0256}{0.00972} = 26.33 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

معادله:

مثال: مقدار $6/4$ مول گاز آمونیاک را در یک ظرف سربسته‌ی یک لیتری حرارت می‌دهیم تا تعادل گازی: $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ برقرار شود. اگر پس از برقراری تعادل مقدار 0.4 مول گاز آمونیاک تجزیه شده باشد، ثابت تعادل را به دست آورید.

پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	2NH_3	⇌	N_2	+ 3H_2
غلظت اولیه	6/4		o	o
تغییر غلظت	-2x		+x	+3x
غلظت تعادلی	6/4-2x		x	3x

مقدار گاز آمونیاک تجزیه شده $= -2x = -0.4 \Rightarrow x = 0.2$

$$K = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x(3x)^3}{(6/4-2x)^2} = \frac{(0.2)(3 \times 0.2)^3}{(6/4-2 \times 0.2)^2} = \frac{0.432}{36} = 1.2 \times 10^{-3}$$

در نتیجه:

مثال: مقدار ۰/۸ مول گاز گوگرد تری اکسید را وارد یک ظرف ۲ لیتری کرده‌اند. پس از برقراری تعادل طبق معادله‌ی زیر، تعداد مول‌های آن به ۰/۲ مول کاهش می‌یابد. ثابت تعادل را حساب کنید؟



پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	$2SO_3$	\rightleftharpoons	$2SO_2$	$+ O_2$
غلظت اولیه	۰/۸		۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۶		+۰/۶	+۰/۳
غلظت تعادلی	۰/۲		۰/۶	۰/۳
تأثیر حجم (تقسیم بر ۲)	۰/۱		۰/۳	۰/۱۵

$$K = \frac{[O_2][SO_2]^2}{[SO_3]^2} = \frac{(0.15)(0.3)^2}{(0.1)^2} = 1.35$$

در نتیجه:

مثال: مقدار ۱ مول گاز N_2O_5 را وارد یک ظرف ۰/۵ لیتری کرده‌اند تا طبق معادله‌ی زیر تجزیه شود. اگر تا لحظه‌ی برقراری تعادل ۵۰ درصد آن تجزیه شود، ثابت تعادل را حساب کنید؟



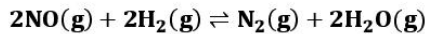
پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	$2N_2O_5$	\rightleftharpoons	$4NO_2$	$+ O_2$
غلظت اولیه	۱		۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۵		+۱	+۰/۲۵
غلظت تعادلی	۰/۵		۱	۰/۲۵
تأثیر حجم (تقسیم بر ۰/۵)	۱		۲	۰/۵

$$K = \frac{[O_2][NO_2]^4}{[N_2O_5]^2} = \frac{(0.5)(2)^4}{(1)^2} = 8 \text{ mol}^3 \cdot L^{-3}$$

در نتیجه:

مثال: اگر طبق واکنش تعادلی زیر ۰/۶ مول گاز NO و یک مول گاز H_2 را وارد ظرف ۲ لیتری کنیم و در لحظه‌ی برقراری تعادل ۰/۲ مول گاز NO موجود باشد، ثابت تعادل را حساب کنید.



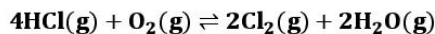
پاسخ:

	$2NO$	$+ 2H_2$	\rightleftharpoons	N_2	$+ 2H_2O$
غلظت اولیه	۰/۶	۱		۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۴	-۰/۴		+۰/۲	+۰/۴
غلظت تعادلی	۰/۲	۰/۶		۰/۲	۰/۴
تأثیر حجم (تقسیم بر ۲)	۰/۱	۰/۳		۰/۱	۰/۲

$$K = \frac{[N_2][H_2O]^2}{[NO]^2[H_2]^2} = \frac{(0.1)(0.2)^2}{(0.1)^2(0.3)^2} = \frac{(0.1)(0.04)}{(0.1)(0.09)} = 4.44 \text{ mol}^{-1} \cdot L$$

در نتیجه:

مثال: مقدار ۰/۵ مول از گازهای HCl و O_2 را وارد یک ظرف ۴ لیتری کرده‌اند تا تعادل زیر برقرار شود. اگر در لحظه‌ی برقراری تعادل ۰/۲ مول گاز Cl_2 تشکیل شده باشد، ثابت تعادل را حساب کنید.



پاسخ:

	$4HCl$	$+ O_2$	\rightleftharpoons	$2Cl_2$	$+ 2H_2O$
غلظت اولیه	۰/۵	۰/۵		۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۴	-۰/۱		+۰/۲	+۰/۲
غلظت تعادلی	۰/۱	۰/۴		۰/۲	۰/۲
تأثیر حجم (تقسیم بر ۴)	۰/۲۵	۰/۱		۰/۰۵	۰/۰۵

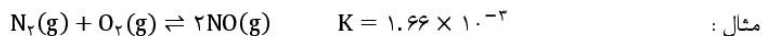
$$K = \frac{[Cl_2]^2[H_2O]^2}{[HCl]^4[O_2]} = \frac{(0.05)^2(0.05)^2}{(0.25)^4(0.1)} = \frac{6.25 \times 10^{-6}}{3.9 \times 10^{-4}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot L$$

در نتیجه:

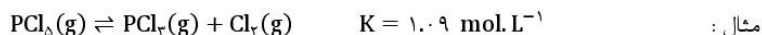
تفسیر ثابت تعادل

حالت های مختلف ثابت تعادل را در نظر گرفته و مفهوم هر یک را به شرح زیر بیان می کنند :

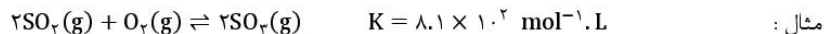
۱- مقدار عددی K به میزان قابل توجهی کوچک تر از یک باشد : در این حالت تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده ها قرار دارد. به عبارت دیگر حاصل ضرب غلظت فراورده ها کم تر از واکنش دهنده ها است.



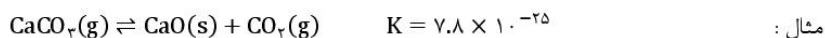
۲- مقدار عددی K برابر یک یا در حدود یک باشد : در این حالت تعادل در میانه قرار دارد. به عبارت دیگر واکنش دهنده ها و فراورده ها به میزان قابل توجهی در سامانه ی تعادلی وجود دارند.



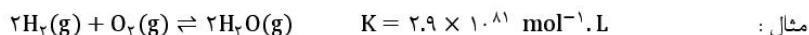
۳- مقدار عددی K به میزان قابل توجهی بزرگ تر از یک باشد : در این حالت تعادل در سمت راست یا سمت فراورده ها قرار دارد. به عبارت دیگر حاصل ضرب غلظت فراورده ها بزرگ تر از واکنش دهنده ها است.



۴- مقدار عددی K کوچک تر از 10^{-10} باشد : در این حالت واکنش رفت در دمای معمولی انجام نمی شود. به عبارت دیگر مقدار بسیار ناچیزی فراورده تولید شده است.



۵- مقدار عددی K بزرگ تر از 10^{10} باشد : در این حالت واکنش تقریباً کامل است یا در مرز کامل شدن است. به عبارت دیگر مقدار بسیار ناچیزی واکنش دهنده باقی مانده و به طور کامل به فراورده تبدیل شده اند.



چند نکته در مورد ثابت تعادل

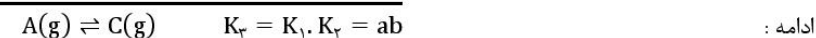
۱- اگر یک تعادل شیمیایی معکوس گردد : ثابت تعادل آن نیز معکوس خواهد شد.



۲- اگر یک تعادل شیمیایی در عددی مانند n ضرب شود : ثابت تعادل آن به توان n می رسد.



۳- اگر یک واکنش جمع دو واکنش دیگر باشد : مقدار ثابت تعادل آن برابر حاصل ضرب مقدار ثابت تعادل آن ها خواهد بود.



مثال : با توجه به مقادیر ثابت تعادل داده شده، ثابت تعادل واکنش خواسته شده را به دست آورید.



$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = 2 \times 10^2 \times 3 \times 10^2 = 6 \times 10^4$$

پاسخ :

واکنش کامل: واکنش هایی هستند که در آن ها یک یا چند واکنش دهنده به طور کامل مصرف می شود. به عبارت دیگر مقدار عددی ثابت تعادل بسیار بزرگ است.



نکته: واکنش زمانی از نظر ترمودینامیکی مساعد است که مقدار عددی ثابت تعادل آن بزرگ باشد. واکنش زمانی از نظر سینتیکی مساعد است که سرعت واکنش زیاد باشد.

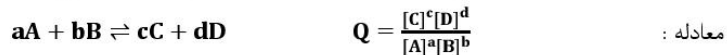
مقدار **K** برای واکنش گاز هیدروژن و گاز اکسیژن در دمای معمولی بسیار بزرگ است. به عبارت دیگر واکنش تا کامل شدن پیش می رود. اما چون انرژی فعال سازی آن زیاد است، سرعت واکنش آن قدر آهسته است که هرگز در دمای معمولی به تعادل نمی رسد. شیمی دان ها می گویند که این واکنش در دمای معمولی از نظر ترمودینامیکی مساعد است اما به طور سینتیکی کنترل می شود (یعنی سرعت بسیار کم، مانع از انجام شدن آن می شود). البته این واکنش با ایجاد جرقه یا استفاده از کاتالیزگر به صورت انفجاری انجام می شود. زیرا در این صورت مشکل سینتیکی واکنش حل می شود و واکنش تا مرز کامل شدن پیش می رود.



نکته: هنگامی می توان از عبارت ثابت تعادل استفاده کرد که واکنش برگشت پذیر به تعادل رسیده باشد. اما این که چه موقع، تعادل برقرار می شود بستگی به سرعت واکنش ها دارد.

پیش بینی جهت پیشرفت واکنش به کمک خارج قسمت واکنش (Q)

در واکنش های تعادلی از ابتدا تعادل برقرار نمی شود و قبل از برقراری تعادل واکنش دهنده ها و فراورده ها در ظرف واکنش وجود دارند. بنابراین هم واکنش رفت و هم واکنش برگشت در حال انجام است. برای تشخیص این که سرعت واکنش رفت بیشتر است یا سرعت واکنش برگشت، باید خارج قسمت واکنش را به دست آوریم. واکنش فرضی زیر را در نظر بگیرید:



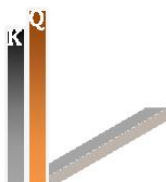
نکته: از مقایسه **Q** و **K** درمی یابیم که خارج قسمت واکنش از نظر ظاهری مانند عبارت ثابت تعادل است، با این تفاوت که لازم نیست در خارج قسمت واکنش، غلظت های تعادلی قرار داده شود. در واقع **K** حالت ویژه ای از **Q** است.

خارج قسمت واکنش معیاری برای تعیین جهت پیشرفت واکنش است. وقتی مخلوط واکنش، تنها دارای واکنش دهنده هاست، صورت خارج قسمت واکنش صفر می شود. از این رو $Q=0$. به تدریج که واکنش پیشرفت می کند، غلظت فراورده ها افزایش و غلظت واکنش دهنده ها کاهش می یابد و مقدار **Q** افزایش می یابد. در لحظه ای که همه ی واکنش دهنده ها به فراورده تبدیل می شود (واکنش کامل)، مقدار **Q** بینهایت خواهد شد.



♦ **در شرایطی که Q کم تر از K است:** تعادل در صورتی برقرار می شود که واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیش تری روی دهد تا سرانجام **Q** با **K** برابر شود.

$$Q < K$$



♦ **در شرایطی که Q بیش تر از K است:** تعادل در صورتی برقرار می شود که واکنش برگشت در مقایسه با واکنش رفت به میزان بیش تری روی دهد تا سرانجام **Q** با **K** برابر شود.

$$Q > K$$



مثال: در دمای 427°C ، ثابت تعادل واکنش مقابل برابر ۵۴ است: $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ چنان چه غلظت $\text{HI}(\text{g})$ ، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{I}_2(\text{g})$ به ترتیب 0.5 ، $3/10$ و $3/5$ مولار باشد، آیا این مخلوط گازی در تعادل است؟ اگر پاسخ منفی است، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

$$Q = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(3/10)(3/5)}{(0.5)^2} = 42 \Rightarrow Q < K \quad \text{پاسخ:}$$

در نتیجه واکنش رفت باید به میزان بیش تری انجام شود تا تعادل برقرار شود. به عبارت دیگر باید HI تجزیه شود.

مثال: در دمای 1000°C ، ثابت تعادل واکنش $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ برابر $3/6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ است. در کدام حالت داده شده، مخلوط در تعادل نیست؟ در این مورد، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

$$\text{الف: } [\text{SO}_2(\text{g})] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{O}_2(\text{g})] = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{SO}_3(\text{g})] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{ب: } [\text{SO}_2(\text{g})] = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{O}_2(\text{g})] = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{SO}_3(\text{g})] = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{ج: } [\text{SO}_2(\text{g})] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{O}_2(\text{g})] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{SO}_3(\text{g})] = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

پاسخ:

$$\text{الف: } Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(3.0)^2}{(1.0)^2(2.0)} = 4.5 \Rightarrow Q > K \quad \text{واکنش برگشت باید به میزان بیش تری انجام شود.}$$

$$\text{ب: } Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(5.0)^2}{(2.0)^2(2.5)} = 2.5 \Rightarrow Q < K \quad \text{واکنش رفت باید به میزان بیش تری انجام شود.}$$

$$\text{ج: } Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(0.6)^2}{(1.0)^2(0.1)} = 3.6 \Rightarrow Q = K \quad \text{واکنش در حال تعادل است.}$$

مثال: در دمای معین ثابت تعادل واکنش $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ برابر 0.25 می باشد. چنان چه ۱ مول از هر یک از مواد در ظرف سر بسته‌ی ۱۰ لیتری وارد شود، آیا مخلوط گازی در تعادل است؟ اگر پاسخ منفی است، جهت پیشرفت واکنش را تا رسیدن به تعادل مشخص کنید.

$$[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = [\text{NO}] = \frac{1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{پاسخ:}$$

$$Q = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(0.1)^2}{(0.1)(0.1)} = 1 \Rightarrow Q > K \quad \text{ادامه: واکنش برگشت باید به میزان بیش تری انجام شود.}$$