

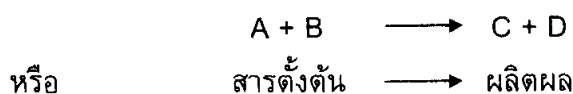
บทที่ 11

สมดุลเคมี

เนื้อหา

- 11.1. แนวความคิดของสมดุล
- 11.2. ค่าคงที่สมดุล
- 11.3. การหาค่าคงที่สมดุล
- 11.4. สมดุลวิวิธพันธ์
- 11.5. ประโยชน์ของค่าคงที่สมดุล
- 11.6. ปัจจัยที่กระทบต่อสมดุล : หลักของเลอชาเตอลิเย

การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมี โดยอาศัยสมการเคมีในบทที่ 2 ปริมาณสัมพันธ์ มักจะคิดว่าปฏิกิริยาเคมีจะดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ ดังสมการ



ถ้าสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีปริมาณสมมูลกัน ปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นจนกว่าสารตั้งต้นสารใดสารหนึ่งจะหมดไปปฏิกิริยาจึงจะหยุด

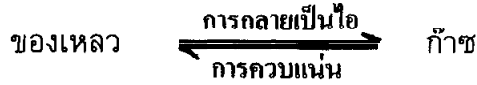
11.1 แนวความคิดของสมดุล

การหลอมเหลวและการเยือกแข็ง เป็นกระบวนการผันกลับ



อัตราของกระบวนการที่ตรงข้ามกันทั้งสองเท่ากัน (อัตราของการหลอมเหลวเท่ากับอัตราของการเยือกแข็ง) ที่จุดหลอมเหลว/จุดเยือกแข็ง และสถานะทางกายภาพทั้งสอง ของแข็งและของเหลว - อยู่ในสมดุลไดนามิก

ที่จุดเคียด สมดุลไดนามิกเกิดขึ้นเมื่ออัตราการกลายเป็นไอเท่ากับอัตราการควบแน่น



สารละลายอิมิตัว ตัวถูกละลาย ผล็ก ละลายในตัวทำละลายของเหลวสมดุลไดนามิกเกิดขึ้น เมื่ออัตราการการละลายเท่ากับอัตราการตกตะกอน

กระบวนการทางกายภาพที่กล่าวถึงนี้ผันกลับได้ และเกี่ยวข้องกับสมดุลไดนามิก แต่กระบวนการเหล่านั้น ไม่จัดว่าเป็นปฏิกิริยาเคมี

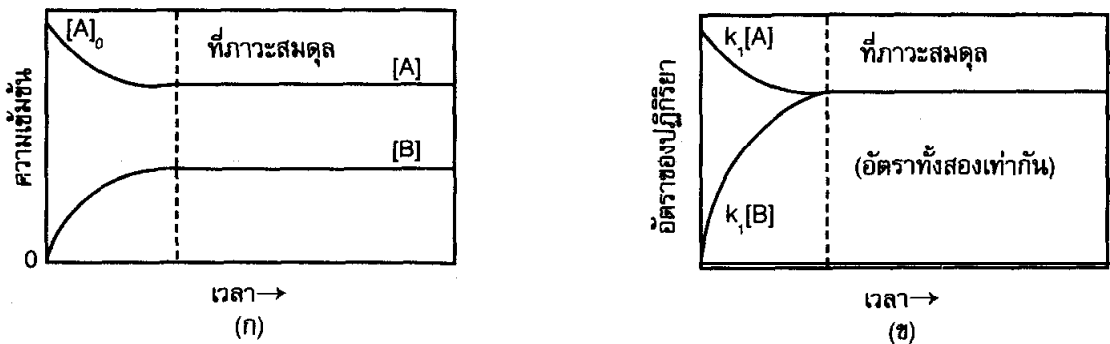
ปฏิกิริยาเคมีผันกลับ ที่ภาวะสมดุล อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากสารตั้งต้นเท่ากับอัตราการเกิดสารตั้งต้นที่เกิดจากสารผลิตภัณฑ์ ถ้าเรามีปฏิกิริยาอย่างง่าย $A \rightarrow B$ และทั้งปฏิกิริยานี้ และปฏิกิริยาย้อนกลับของมัน ($B \rightarrow A$) เป็นกระบวนการเบื้องต้น อัตราของปฏิกิริยาเหล่านี้คือ $A \rightleftharpoons B$

ปฏิกิริยาไปข้างหน้า : $A \rightarrow B$ อัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้า = $k_f [A]$(11.1)

ปฏิกิริยาย้อนกลับ : $B \rightarrow A$ อัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับ = $k_r [B]$(11.2)

เมื่อ k_f และ k_r เป็นค่าคงที่อัตรา (rate constants) สำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับตามลำดับ

ถ้าเริ่มต้นด้วยสาร A ขณะที่สาร A ทำปฏิกิริยาเกิดสาร B ความเข้มข้นของสาร A ลดลงขณะที่ความเข้มข้นของสาร B เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 11.1 (ก) ขณะที่ความเข้มข้นของสาร A, [A] ลดลง อัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้าลดลง ดังแสดงในรูป 11.1(ข) ในขณะที่เดียวกันความเข้มข้นของสาร B, [B] เพิ่มขึ้นอัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับเพิ่มขึ้น ในที่สุดปฏิกิริยาดำเนินไปถึงจุด ๆ หนึ่งซึ่งอัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้า และอัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นอัตราเดียวกัน [รูปที่ 11.1 (ข)] สาร A และสาร B อยู่ในสมดุล



รูปที่ 11.1 ภาวะสมดุลเคมีสำหรับปฏิกิริยา $A \rightleftharpoons B$

(ก) ปฏิกิริยาของสาร A กับความเข้มข้นเริ่มต้น $[A]_0$: เมื่อเวลาผ่านไปที่ภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสาร A และสาร B ไม่เปลี่ยนแปลง

(ข) เมื่อระบบอยู่ในภาวะสมดุล อัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้า ($k_f[A]$) และอัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับ ($k_r[B]$) กลับมาเท่ากัน

ฉะนั้นที่ภาวะสมดุล

อัตราของปฏิกิริยาข้างหน้า = อัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับ

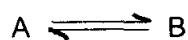
จัดสมการนี้ใหม่จะได้

$$k_f [A] = k_r [B]$$

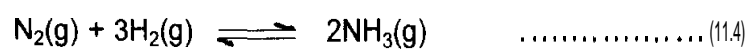
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_f}{k_r} = \text{ค่าคงที่} \quad \dots\dots\dots (11.3)$$

จะเห็นว่าที่ภาวะสมดุล อัตราส่วนของความเข้มข้นของสาร A และสาร B เท่ากับค่าคงที่ (จะพิจารณาค่าคงที่นี้ในข้อ 11.2) ซึ่งไม่มีความแตกต่างกันไม่ว่าจะเริ่มด้วยสาร A หรือสาร B หรือของผสมของสารทั้งสองนั้น ที่ภาวะสมดุลอัตราส่วนของความเข้มข้นของสารเหล่านั้นเท่ากับค่าที่แน่นอน

ที่ภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสาร A และสาร B ไม่เปลี่ยนแปลง แต่ไม่ได้หมายความว่าสาร A และสาร B หายดิ่ง ตรงกันข้ามสมดุลเป็นไดนามิก สาร A ยังคงเปลี่ยนไปเป็นสาร B และสาร B เปลี่ยนไปเป็นสาร A แต่กระบวนการทั้งสองที่เกิดขึ้นมีอัตราเดียวกัน แสดงว่าปฏิกิริยาดำเนินไปทั้งในทิศทางไปข้างหน้าและย้อนกลับ เราใช้ลูกศรสองทางแทนปฏิกิริยาผันกลับ (reversible reaction):



ตัวอย่างปฏิกิริยาเคมีที่เกิดตรงข้ามกันแล้วนำไปสู่สภาวะสมดุล คือการสังเคราะห์แอมโมเนียจากไนโตรเจนและไฮโดรเจน ดังสมการ

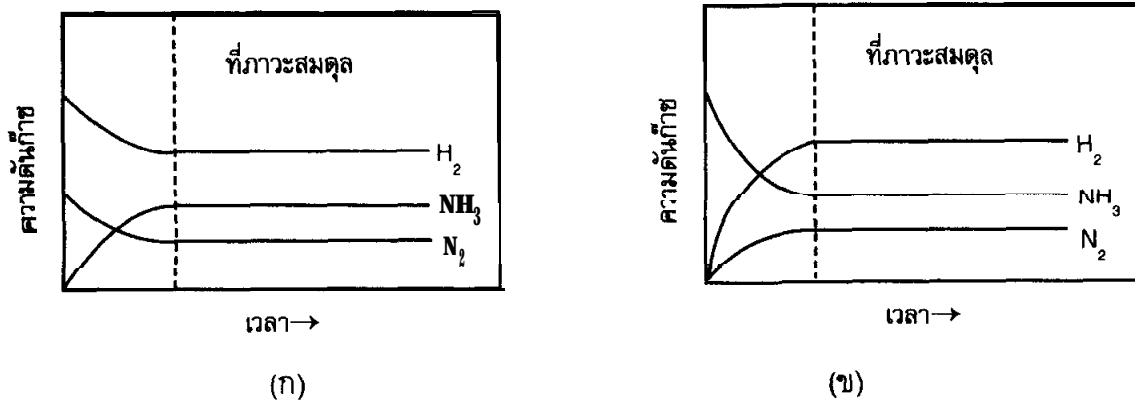


ปฏิกิริยานี้เป็นพื้นฐานสำหรับ Haber process : การสังเคราะห์แอมโมเนีย

11.2 ค่าคงที่สมดุล

Haber process เกิดจากการบรรจุก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจนไว้ด้วยกันในถังความดันสูงที่ความดันรวมหลายร้อยบรรยากาศ มีการเติมคะตาลีสต์และอุณหภูมิไม่กี่ร้อยองศาเซลเซียส ภายใต้เงื่อนไขเหล่านั้นก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกิริยาเกิดแอมโมเนีย

แต่ปฏิกิริยาไม่ได้เกิดสมบรูณ์จนกระทั่งใช้ก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจนหมดในเวลาเดียวกันมีสารทั้งสามอยู่ด้วยกัน ความเข้มข้นของไฮโดรเจน ไนโตรเจนและแอมโมเนียแปรผันกับเวลา ดังแสดงในรูปที่ 11.2 (ก) สถานการณ์คล้ายคลึงกับที่แสดงไว้ในรูปที่ 11.1 จำนวนที่สัมพันธ์กันของไนโตรเจน ไฮโดรเจน และแอมโมเนียที่เกิดขึ้นที่ภาวะสมดุล ไม่ได้ขึ้นกับจำนวนโมลของสารตั้งต้นที่เติมลงไป แต่ขึ้นกับจำนวนที่สัมพันธ์กันของไฮโดรเจนและไนโตรเจนที่ปฏิกิริยาเริ่มต้น ยิ่งไปกว่านั้น ถ้ามีเพียงแอมโมเนียเท่านั้นที่บรรจุลงในถังภายใต้เงื่อนไขของปฏิกิริยาเดิมที่สมดุลมีของผสมของไนโตรเจน ไฮโดรเจนและแอมโมเนียอีก การแปรผันความเข้มข้นกับฟังก์ชันของเวลาสำหรับสถานการณ์ที่แสดงในรูป 11.2 (ข) ที่ภาวะสมดุล ความเข้มข้นที่สัมพันธ์กันของ H_2 , N_2 และ NH_3 เป็นจำนวนเดียวกันกับของผสมที่เริ่มต้นด้วยอัตราส่วนจำนวนโมล 3:1 ของ H_2 และ N_2 หรือ NH_3 ที่บริสุทธิ์ จึงอาจกล่าวได้ว่า ภาวะสมดุลสามารถบรรลุได้จากทั้งสองทิศทาง



รูปที่ 11.2 การแปรผันความดันก๊าซในการเกิดของสมดุล $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
 (ก) ที่ภาวะสมดุลเกิดขึ้นโดยเริ่มต้นด้วย H_2 และ N_2 ในอัตราส่วน 3:1
 (ข) ที่ภาวะสมดุลเกิดขึ้นโดยเริ่มต้นด้วย NH_3

จะเห็นว่า เมื่อปฏิกิริยา $A \rightleftharpoons B$ เข้าสู่สมดุล อัตราส่วนของความเข้มข้นของสาร A และสาร B มีค่าคงที่ ความสัมพันธ์ที่คล้ายคลึงกันนี้ครอบคลุมถึงความเข้มข้นของ N_2 , H_2 และ NH_3 ที่สมดุลด้วย ถ้าเราเปลี่ยนจำนวนที่สัมพันธ์กันของก๊าซทั้งสามในของผสมที่เริ่มต้นแล้ววิเคราะห์ของผสมของก๊าซที่สมดุล โดยการหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุล

นักเคมีได้ศึกษาถึงปฏิกิริยาประเภทนี้ต่อระบบเคมีอื่นในศตวรรษที่ 19 ก่อนงานสังเคราะห์แอมโมเนียของ Haber ได้แก่ Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) และ Peter

Waage (1833-1900) ได้เสนอ Law of mass action ใน ค.ศ. 1864 ซึ่งกฎนี้แสดงถึงความเข้มข้นที่สัมพันธ์กันของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์สมดุลในเทอมของปริมาณสาร เรียกว่าค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant)

สมมติว่ามีปฏิกิริยาทั่วไปเป็นดังนี้

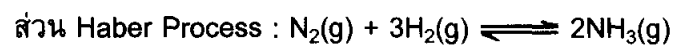
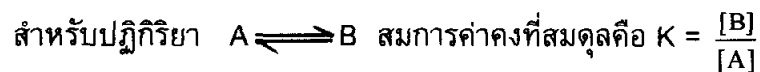


เมื่อ A, B, C และ D เป็นสารเคมีที่เกี่ยวข้องและ a, b, c และ d เป็นสัมประสิทธิ์ของสารในสมการเคมีที่ดุลแล้ว ตาม law of mass action ภาวะที่สมดุลแสดงได้โดยสมการข้างล่างนี้

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots\dots(11.6)$$

K คือค่าคงที่ เรียกว่า ค่าคงที่สมดุล และ [] แทนความเข้มข้นของสารภายในวงเล็บ เป็นโมลาร์

Law of mass action นำไปใช้กับระบบที่เข้าสู่สมดุลแล้ว โดยทั่วไปค่าคงที่สมดุลกำหนดได้โดย ผลคูณของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์ของสารนั้น ในสมการที่ดุลแล้วหารด้วยผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งหมดยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์ของสารในสมการที่ดุลแล้ว



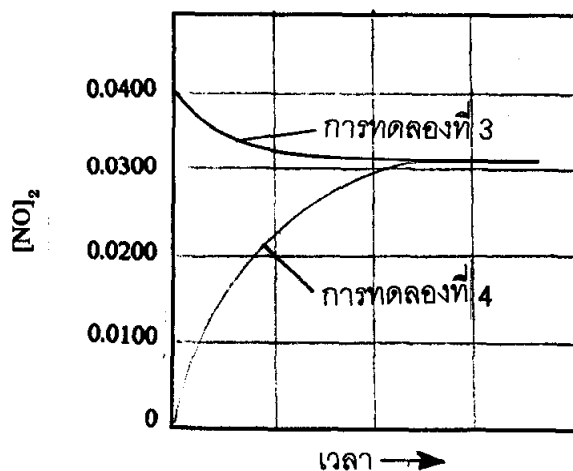
สมการค่าคงที่สมดุลได้แก่

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

ข้อสังเกต ถ้าทราบสมการเคมีที่ดุลแล้วสำหรับสมดุล สามารถเขียนสมการค่าคงที่สมดุลได้โดยไม่ต้องทราบกลไกของปฏิกิริยา สมการค่าคงที่สมดุลขึ้นกับปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาเท่านั้น ไม่ขึ้นกับกลไกของปฏิกิริยาของมัน

ตาม law of mass action ค่าคงที่สมดุลเป็นค่าจริง ค่าของมันขึ้นกับอุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่งที่กำหนดให้ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา หรืออาจกล่าวได้ว่า ค่าของค่าคงที่สมดุลแปรผันตามอุณหภูมิ

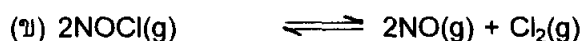
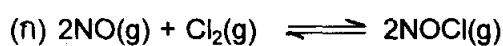
law of mass action สามารถหาอย่างง่าย ๆ โดยการพิจารณาสมดุลในวัฏภาคก๊าซ (gas-phase equilibrium) ระหว่าง dinitrogen tetroxide และ nitrogen dioxide



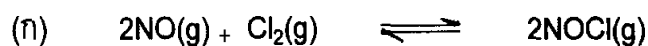
รูปที่ 11.3 ของผสมสมดุลเดียวกัน ที่ได้จากการเริ่มต้นด้วยทั้ง 0.0400M NO₂ (การทดลองที่ 3) และ 0.0200 M N₂O₄ (การทดลองที่ 4)

ในทำนองเดียวกัน ค่า K_c จากสารตัวอย่างอื่นคำนวณได้เช่นเดียวกันดังในตาราง 11.1 ที่น่าสังเกตก็คือค่า K_c เป็นค่าคงที่แม้ว่าความเข้มข้นเริ่มต้นจะแตกต่างกัน ยิ่งกว่านั้น ผลลัพธ์ของการทดลองที่ 4 แสดงว่าสมดุล สามารถได้รับการเริ่มต้นจาก N₂O₄ เช่นเดียวกับ NO₂ นั่นคือสมดุลสามารถเริ่มต้นจากทิศทางใดก็ได้ รูปจาก 11.3 แสดงให้เห็นว่าทั้งการทดลองที่ 3 และ 4 ผลลัพธ์ในของผสมสมดุลเดียวกัน แม้ว่าจะเริ่มต้นด้วย 0.0400M NO₂ และ 0.0200M N₂O₄ ก็ตาม

ตัวอย่างที่ 11.1 จงเขียนสมการค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาข้างล่างนี้



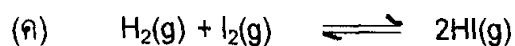
วิธีทำ



$$K = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}$$



$$K = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

ขนาดของค่าคงที่สมดุล

ค่าคงที่สมดุลอาจเป็นค่าที่ใหญ่มากหรือเล็กมากก็ได้ ขนาดของค่าคงที่สมดุลเป็นข้อมูลที่สำคัญเกี่ยวกับของผสมสมดุล

ตัวอย่างเช่น จงพิจารณาปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และคลอรีนที่ 100°C เกิด phosgene, COCl_2 ซึ่งเป็นก๊าซพิษที่มีอันตรายสูง เคยนำไปใช้เป็นอาวุธก๊าซพิษในสงครามโลกครั้งที่ 1 (phosgene เมื่อเร็ว ๆ นี้นำไปใช้อุตสาหกรรมโพลีเมอร์และยาฆ่าแมลง)



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

$$= 4.57 \times 10^9$$

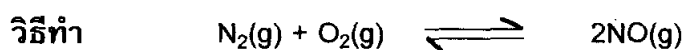
ค่าคงที่สมดุลเป็นค่าใหญ่ เศษมีค่าใหญ่มากกว่าส่วนมาก ดังนั้น ความเข้มข้นสมดุลของ COCl_2 ต้องเป็นค่าที่ใหญ่กว่าค่าความเข้มข้นสมดุลของ CO หรือ Cl_2 ของผสมสมดุลของก๊าซทั้งสาม มี COCl_2 มาก ค่า K_c จึงมีค่าใหญ่ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าสมดุลดำเนินไปทางขวา เกิดผลิตภัณฑ์ได้มาก ในทำนองเดียวกัน ถ้าค่า K_c มีค่าเล็กมากก็แสดงให้เห็นว่าของผสมสมดุลจะมีสารตั้งต้นมาก ดังตัวอย่างที่ 11.2

ตัวอย่างที่ 11.2 ปฏิกิริยาของ N_2 กับ O_2 เกิด NO ดังสมการ



ค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยานี้ที่ 25°C คือ $K_c = 1 \times 10^{-30}$

จงบรรยายถึงความเป็นไปได้ของปฏิกิริยานี้สำหรับการรวมตัวของไนโตรเจน



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$= 1 \times 10^{-30}$$

เนื่องจาก K_c เป็นค่าเล็กมาก NO จะเกิดขึ้นน้อยมากที่ 25°C สมดุลหยุดอยู่ทางซ้าย ชอบที่จะอยู่ในรูปสารตั้งต้น ดังนั้น ปฏิกิริยาการรวมตัวของไนโตรเจนจึงเกิดได้น้อยมากที่ 25°C โดยทั่วไป

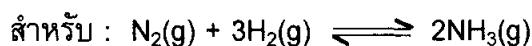
$K \gg 1$: สมดุลดำเนินไปทางขวา : เกิดผลิตภัณฑ์มาก

$K \ll 1$: สมดุลดำเนินไปทางซ้าย, เกิดสารตั้งต้นมาก

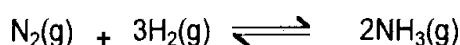
11.3 การหาค่าคงที่สมดุล

ในการศึกษาการสังเคราะห์แอมโมเนีย Haber และผู้ร่วมงานได้จัดทำเป็นรูปตารางค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ วิธีที่ใช้คือ การเปรียบเทียบความเข้มข้นของสาร ดังเช่นที่บรรยายในตารางที่ 11.1 โดยเริ่มต้นด้วยของผสมปริมาณต่างๆ กันของ N_2 , H_2 และ NH_3 ปล่อยให้สารเข้าสู่สมดุล ที่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่งโดยเฉพาะและวัดความเข้มข้นของแก๊สทั้งสามที่สมดุล เนื่องจากความเข้มข้นสมดุลของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่ทราบทั้งหมดสามารถนำไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุลได้โดยตรงจากสมการค่าคงที่สมดุล

ตัวอย่างที่ 11.3 ในการทดลองหนึ่ง Haber และผู้ร่วมงาน ได้นำของผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจนบรรจุในภาชนะทดลองและปล่อยให้ระบบเข้าสู่สมดุลเคมีที่ 472°C แล้ววิเคราะห์ของผสมสมดุลของแก๊ส พบว่ามี $\text{H}_2 = 0.1207\text{ M}$, $\text{N}_2 = 0.0402\text{ M}$ และ $\text{NH}_3 = 0.00272\text{ M}$ จากข้อมูลเหล่านั้น จงคำนวณค่าคงที่สมดุล, K_c



วิธีทำ



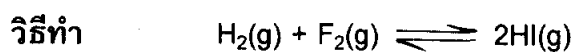
$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \\ &= \frac{(0.00272)^2}{(0.0402)(0.1207)^3} \\ &= \mathbf{0.105} \end{aligned}$$

บ่อยครั้งไม่ทราบความเข้มข้นสมดุลของสารเคมีทั้งหมดที่สมดุล อย่างไรก็ตามถ้าทราบความเข้มข้นสมดุลของสารอย่างน้อยหนึ่งสาร ก็สามารถใช้ปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาหาความเข้มข้นสมดุลของสารอื่นในสมการเคมีได้ ดังกระบวนการต่อไปนี้

1. จัดทำเป็นตารางความเข้มข้นเริ่มต้นที่ทราบของสารที่เกี่ยวข้องทั้งหมดที่สมดุล

2. จัดทำเป็นตารางความเข้มข้นสมดุลที่ทราบ
 3. สารเหล่านั้นทั้งความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสมดุลที่ทราบ คำนวณการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นที่เกิดขึ้นเมื่อระบบเข้าสู่สมดุล
 4. ใช้ปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาคำนวณการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นสำหรับสารชนิดอื่นทั้งหมดในสมดุล
 5. จากความเข้มข้นเริ่มต้นและการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้น คำนวณความเข้มข้นสมดุล แล้วนำไปหาค่าคงที่สมดุล
- กระบวนการข้างต้นนี้แสดงให้เห็นในตัวอย่างที่ 11.4

ตัวอย่างที่ 11.4 ถ้าบรรจุ H_2 5.00×10^{-3} โมล I_2 1.00×10^{-2} โมล ลงในภาชนะจุ 5.00 ลิตร ที่ 448°C แล้วปล่อยให้เข้าสู่สมดุลพบว่ามีความเข้มข้นของ HI = 1.87×10^{-3} M จงคำนวณ K_c ที่ 448°C สำหรับปฏิกิริยา $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$



จากสมการเคมีที่ดุลแล้ว นำไปเขียนสมการค่าคงที่สมดุล :

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

สร้างตารางที่มีรายการความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสมดุลของสารที่เกี่ยวข้องในสมดุล และการเปลี่ยนแปลงในแต่ละกรณี จากความเข้มข้นเริ่มต้นไปสู่ความเข้มข้นสุดท้าย

ความเข้มข้นเริ่มต้นของ H_2 และ I_2 หาได้ดังนี้

$$[\text{H}_2] = \frac{5.00 \times 10^{-3}}{5.00} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{5.00} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

นำความเข้มข้นที่หาได้ไปใส่ไว้ในตาราง

| | | | | | |
|-------------|---------------------------------|---|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| | $\text{H}_2(\text{g})$ | + | $\text{I}_2(\text{g})$ | \rightleftharpoons | $2\text{HI}(\text{g})$ |
| เริ่มต้น | $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ | | $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ | | O.M. |
| เปลี่ยนแปลง | | | | | |
| สมดุล | | | | | $1.87 \times 10^{-3} \text{ M}$ |

ความเข้มข้นสมดุลของ H_2 และ I_2 สามารถคำนวณจากความเข้มข้นเริ่มต้นของมันกับความเข้มข้นสมดุลของ HI ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นของ HI เปลี่ยนแปลงจาก 0 ไปเป็น $1.87 \times 10^{-3} M$ จากสมการที่ดุลแล้วชี้ให้เห็นว่า HI 2 โมล เกิดจาก H_2 1 โมล

ดังนั้น จำนวนของ H_2 ที่ใช้ทำปฏิกิริยา คือ

$$\left(1.87 \times 10^{-3} \frac{\text{mol HI}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol HI}}\right) = 0.935 \times 10^{-3} M$$

ฉะนั้นความเข้มข้นสมดุลของ H_2 หาได้จากความเข้มข้นเริ่มต้นลบด้วยความเข้มข้นที่ใช้ทำปฏิกิริยา

$$[H_2] = (1.00 \times 10^{-3} M) - (0.935 \times 10^{-3} M) = 0.065 \times 10^{-3} M$$

ความเข้มข้นสมดุลของ I_2 หาได้ในทำนองเดียวกัน

$$[I_2] = (2.00 \times 10^{-3} M) - (0.935 \times 10^{-3} M) = 1.065 \times 10^{-3} M$$

บรรจุลงในตาราง

| | $H_2(g)$ | + | $I_2(g)$ | \rightleftharpoons | $2HI$ |
|-------------|---------------------------|---|---------------------------|----------------------|--------------------------|
| เริ่มต้น | $2.00 \times 10^{-3} M$ | | $2.00 \times 10^{-3} M$ | | 0. M |
| เปลี่ยนแปลง | $-0.935 \times 10^{-3} M$ | | $-0.935 \times 10^{-3} M$ | | $+1.87 \times 10^{-3} M$ |
| สมดุล | $0.065 \times 10^{-3} M$ | | $1.065 \times 10^{-3} M$ | | $1.87 \times 10^{-3} M$ |

จากค่าความเข้มข้นสมดุลของแต่ละสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ สามารถหาค่าคงที่สมดุลได้ :

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \\ &= \frac{(1.87 \times 10^{-3})^2}{(0.065 \times 10^{-3})(1.065 \times 10^{-3})} \\ &= 51 \end{aligned}$$

หน่วยความเข้มข้นและค่าคงที่สมดุล

จะเห็นว่า วงเล็บปีกการอบสัญลักษณ์เคมี เช่นใน $[\text{NH}_3]$ แทนความเข้มข้นของสารโมลาริตีเป็นหน่วยความเข้มข้นที่ใช้ทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลาย สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏภาคแก๊ส หน่วยความเข้มข้น ใช้ได้ทั้งโมลาริตี และ atmosphere ของความดัน

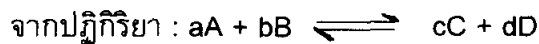
เมื่อความเข้มข้นเป็นโมลาริตี ค่าคงที่สมดุลเขียนเป็น K_c

เมื่อหน่วยความเข้มข้นเป็น atmosphere เราเขียนค่าคงที่สมดุลเป็น K_p

(subscript p เกี่ยวกับความดัน)

เนื่องจากค่าตัวเลขของ K_c และ K_p จะแตกต่างกันโดยทั่ว ๆ ไป เราต้องระมัดระวังเกี่ยวกับการแสดงซึ่งเราใช้โดยวิธีของ subscript เหล่านั้น

ความสัมพันธ์ของค่า K_c และ K_p



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

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \dots\dots\dots (11.9)$$

$$\text{จากสมการของแก๊ส : } PV = nRT \text{ หรือ } P = \frac{n}{V} RT$$

$$\frac{n}{V} = \text{ความเข้มข้นเป็นโมล/ลิตร หรือ } = MRT$$

$$P_A = [A] RT$$

$$P_B = [B] RT$$

$$P_C = [C] RT$$

$$P_D = [D] RT$$

เมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงไปย่อมได้

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

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{[(C+d)-(a+b)]}$$

$$= K_c (RT)^{[(c+d)-(a+b)]}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \dots\dots\dots (11.10)$$

$$\text{เมื่อ } \Delta n = (c+d) - (a+b)$$

ถ้า $\Delta n = 0$ ซึ่งหมายความว่า จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์เท่ากับจำนวนโมลของสารตั้งต้น

$$K_p = K_c (RT)^0$$

$$K_p = K_c$$

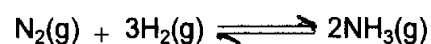
ตัวอย่างในปฏิกิริยา $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^0 \quad [An = 2 - 2 = 0]$$

$$\dots K_p = K_c$$

ตัวอย่างที่ 11.5 จงคำนวณ K_p สำหรับปฏิกิริยา



ที่ $472^\circ C$ เมื่อ $K_c = 0.105$

วิธีทำ

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = [(2) - (1+3)]$$

$$= -2$$

$$R = 0.0821 \text{ L-atm/K-mol}$$

$$T = 273+472 = 745 \text{ K}$$

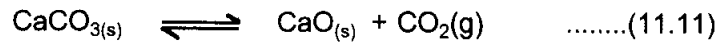
$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$= (0.105) (0.0821 \times 745)^{-2}$$

$$= 2.81 \times 10^{-5}$$

11.4 สมดุลวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Equilibrium)

สมดุลที่สำคัญจำนวนมาก เช่น hydrogen-nitrogen-ammonia system สารที่เกี่ยวข้องทั้งหมดอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน เรียกสมดุลเช่นนี้ว่าสมดุลเอกพันธ์ ในทางตรงกันข้าม สารที่อยู่ในสมดุลอาจอยู่ในวัฏภาคที่แตกต่างกัน เรียกสมดุลนี้ว่า สมดุลวิวิธพันธ์ ตัวอย่างเช่น จงพิจารณาการสลายตัวของ calcium carbonate :



ระบบนี้เกี่ยวข้องกับแก๊สในสมดุลกับของแข็ง 2 ชนิด ถ้าเขียนสมการค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ ในวิธีปกติ จะได้ผลดังนี้

$$K = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad \dots(11.12)$$

ตัวอย่างนี้แสดงให้เห็นปัญหาว่าสารไม่มีการปะทะกันก่อน ความเข้มข้นของสารของแข็งหาได้ด้วยวิธีใด ความเข้มข้นของสารบริสุทธิ์ของเหลวหรือของแข็งเท่ากับความหนาแน่นของมันหารด้วย Molar mass ของมัน, M :

$$\frac{\text{Density}}{M} = \frac{\text{g/cm}^3}{\text{g/mol}} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

ความหนาแน่นของของเหลว หรือของแข็งบริสุทธิ์เป็นค่าคงที่ ณ อุณหภูมิที่กำหนดและเปลี่ยนแปลงน้อยมากด้วยอุณหภูมิ ดังนั้นความเข้มข้นอย่างแท้จริงของของแข็งหรือของเหลวบริสุทธิ์ จึงเป็นค่าคงที่โดยไม่ต้องคำนึงถึงของแข็งหรือของเหลวบริสุทธิ์ที่มีอยู่ เราสามารถใช้ความจริงนี้ทำให้สมการค่าคงที่ง่ายขึ้น ตัวอย่างสมการ 11.12 ทำให้ง่ายขึ้นได้ดังนี้

$$K = \frac{(\text{constant 1})[\text{CO}_2]}{\text{constant 2}}$$

เมื่อ constant 1 คือ ความเข้มข้นของ CaO และ constant 2 คือ ความเข้มข้นของ CaCO₃ ย้ายค่าคงที่ไปข้างซ้ายมือของสมการ จะได้

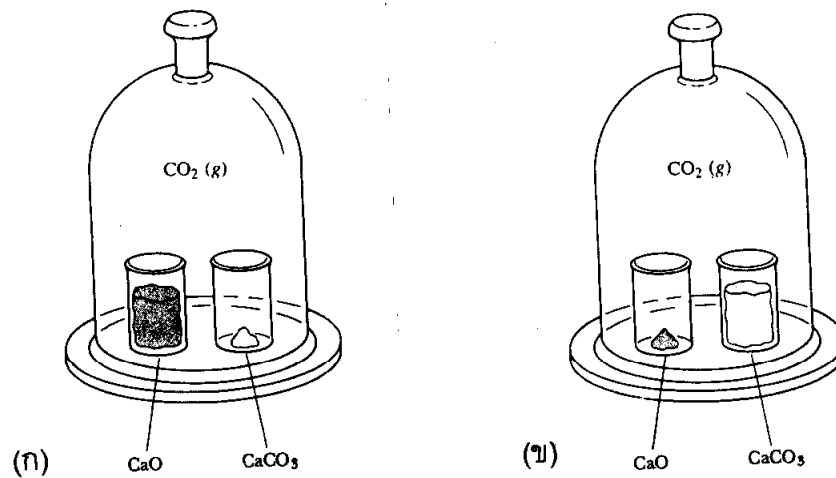
$$K \frac{\text{constant 2}}{\text{constant 1}} = [\text{CO}_2]$$

$$K' = K \frac{\text{constant 2}}{\text{constant 1}} = [\text{CO}_2] \quad (11.13)$$

ผลที่รวมความเข้มข้นคงที่ (constant concentrations) เข้าไว้ด้วยกัน ค่าคงที่สมดุล, K เปลี่ยนไป เป็น K'

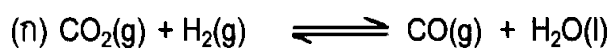
เมื่อใดก็ตามของแข็งหรือของเหลวบริสุทธิ์ที่เกี่ยวข้องในสมดุล เราจะรวมความเข้มข้นของมันเข้าไว้ด้วยกันในค่าคงที่สมดุล ดังนั้นเราจะละทิ้งของแข็งและของเหลวบริสุทธิ์ในการเขียนสมการค่าคงที่สมดุล เช่นในสมการ 11.13

สมการ 11.13 บอกให้รู้ว่า ณ อุณหภูมิที่กำหนด สมดุลระหว่าง CaO , CaCO_3 และ CO_2 จะนำไปสู่ความเข้มข้นเดียวกันของ CO_2 เสมอ ตราบเท่าที่องค์ประกอบทั้งสามยังอยู่ด้วยกัน ดังแสดงในรูปที่ 11.4 ควรจะมีความดันเดียวกันของ CO_2 โดยไม่ต้องคำนึงถึงจำนวนสัมพัทธ์ของ CaO และ CaCO_3 แม้จะไม่ปรากฏในสมการค่าคงที่สมดุล แต่ของแข็งและของเหลวบริสุทธิ์ต้องมีอยู่ในสมดุลเป็นหลักฐานอยู่ด้วย

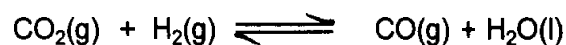


รูปที่ 11.4 การสลายตัวของ CaCO_3 เป็นตัวอย่างของสมดุลวิหพันธ์ ณ อุณหภูมิเดียวกัน ความดันสมดุลของ CO_2 เป็นอันเดียวกันในโหลรูปประฆังทั้งสอง แม้ว่าจำนวนสัมพัทธ์ของ CaCO_3 และ CaO บริสุทธิ์แตกต่างกันอย่างมาก

ตัวอย่าง 11.6 จงหาค่าคงที่สมดุล (K_c) ของแต่ละปฏิกิริยาต่อไปนี้



วิธีทำ (ก) เขียนสมการที่ดุลก่อน แล้วจึงหาค่าคงที่สมดุลต่อไป



$$K = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

(เนื่องจากน้ำเป็นของเหลวบริสุทธิ์ ความเข้มข้นของน้ำจึงไม่ปรากฏในสมการค่าคงที่สมดุล)

(ข) เขียนสมการที่ดุลแล้วก่อน แล้วจึงหาค่าคงที่สมดุลต่อไป



$$K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2}$$

(เนื่องจาก SnO_2 และ Sn เป็นของแข็งที่บริสุทธิ์ทั้งคู่ ความเข้มข้นของ SnO_2 และ Sn จึงไม่ปรากฏในสมการค่าคงที่สมดุล)

11.5 ประโยชน์ของค่าคงที่สมดุล

จะเห็นว่าขนาดของค่าคงที่สมดุล (K) ของแต่ละปฏิกิริยาขึ้นถึงขอบเขตที่ปฏิกิริยาจะดำเนินไป ถ้าค่าคงที่สมดุลมีขนาดใหญ่มาก ปฏิกิริยาจะโน้มเอียงดำเนินไปทางขวามาก ถ้าค่าคงที่สมดุลมีเล็กมาก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นน้อยมาก และของผสมสมดุลจะมีสารตั้งต้นอยู่มาก ดังนั้นค่าคงที่สมดุลจะบอกให้ทราบว่า

(1) ทำนายทิศทางซึ่งของผสมปฏิกิริยา (reaction mixture) จะดำเนินไปสู่สมดุลอย่างไร

(2) คำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เมื่อเข้าสู่สมดุลแล้ว

การทำนายทิศทางของปฏิกิริยา

สมมติว่าบรรจุของผสมของ H_2 2.00 โมล N_2 1.00 โมลและ NH_3 2.00 โมล ในภาชนะจุ 1 ลิตร 472°C N_2 และ H_2 จะทำปฏิกิริยาเกิด NH_3 ได้มากแค่ไหน ถ้าแทนค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของ N_2 , H_2 และ NH_3 ลงในสมการค่าคงที่สมดุลจะได้ :

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(2.00)^2}{(1.00)(2.00)^3} = 0.500$$

ตามตัวอย่างที่ 11.3 ณ อุณหภูมินี้ (472°C) $K_c = 0.105$ ฉะนั้น quotient $[\text{NH}_3]^2/[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$ จะต้องการเปลี่ยนจาก 0.500 ไปเป็น 0.105 เพื่อย้ายระบบไปสู่สมดุล การเปลี่ยนนี้สามารถเกิดขึ้นได้เพียงถ้า $[\text{NH}_3]$ ลดลง และ $[\text{N}_2]$ และ $[\text{H}_2]$ เพิ่มขึ้นเท่านั้น ดังนั้น ปฏิกิริยาดำเนินไปสู่สมดุลด้วยการเกิด N_2 และ H_2 จาก NH_3 ปฏิกิริยาดำเนินจากขวาไปซ้าย

เมื่อแทนที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ลงในสมการค่าคงที่สมดุลข้างต้น ผลลัพธ์ที่ได้คือ reaction quotient แทนด้วยตัวอักษร Q reaction quotient จะเท่ากับค่าคงที่สมดุล, K เมื่อความเข้มข้นของระบบอยู่ในสมดุล : $Q = K$ ที่สมดุล เมื่อ reaction quotient มีค่ามากกว่า K สารข้างขวาของสมการเคมีจะทำปฏิกิริยากันเกิดสารทางซ้าย ปฏิกิริยาย้ายจากขวาไปซ้ายจนเข้าสู่สมดุล ถ้า $Q > K$ ปฏิกิริยาย้ายจากขวาไปซ้าย ในทางกลับกัน ถ้า $Q < K$ ปฏิกิริยาจะย้ายไปสู่สมดุลด้วยการเกิดของผลิตภัณฑ์มากขึ้น (จากซ้ายไปขวา) ความสัมพันธ์เหล่านี้สรุปได้ดังตารางที่ 11.2

ตารางที่ 11.2 ผลการเปรียบเทียบค่าของ Q และ K ต่อทิศทางของปฏิกิริยา

| ความสัมพันธ์ | ทิศทาง |
|--------------|--------|
| $Q > K$ | ← |
| $Q = K$ | สมดุล |
| $Q < K$ | → |

ตัวอย่างที่ 11.7 ที่ 448°C ค่าคงที่สมดุล K_c สำหรับปฏิกิริยา



คือ 50.5 จงทำนายทิศทางที่ปฏิกิริยาจะดำเนินไปสู่สมดุลที่ 448°C ถ้าเริ่มต้นด้วย HI 2.0×10^{-2} โมล H_2 1.00×10^{-2} โมล และ I_2 3.0×10^{-2} โมล ในภาชนะจุก 2 ลิตร

วิธีทำ ความเข้มข้นเริ่มต้น An

$$[\text{HI}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ โมล/2 ลิตร} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ โมล/2 ลิตร} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 3.0 \times 10^{-2} \text{ โมล/2 ลิตร} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

reaction quotient คือ

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{(5.0 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-2})} = 1.3$$

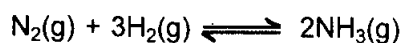
เนื่องจาก $Q < K_2$ [HI] จะต้องเพิ่มขึ้น และ $[\text{H}_2]$ และ $[\text{I}_2]$ ลดลงเพื่อเข้าสู่สมดุล ปฏิกิริยาจะดำเนินจากซ้ายไปขวา

การคำนวณความเข้มข้นสมดุล (Calculation of Equilibrium Concentrations)

นักเคมีต้องการคำนวณความเข้มข้นสมดุลของสารในปฏิกิริยา สามารถหาได้ทำนองเดียวกับการหาค่าคงสมดุล โดยการสร้างตารางความเข้มข้นเริ่มต้นความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงและความเข้มข้นสมดุล ปกติใช้สมการค่าคงที่สมดุล มาหาสมการที่ต้องการ หาสารที่ไม่ทราบจำนวน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 11.8 สำหรับ Haber Process : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $K_p = 1.45 \times 10^{-5}$ ที่ 500°C ในของผสมสมดุลของแก๊สทั้งสามชนิดที่ 500°C ความดันย่อยของ $\text{H}_2 = 0.928 \text{ atm}$ และความดันย่อยของ $\text{N}_2 = 0.432 \text{ atm}$ ความดันย่อยของ NH_3 ในของผสมสมดุลนี้เป็นเท่าไร

วิธีทำ กรณีนี้โจทย์บอกของผสมที่อยู่ในสมดุลให้แล้ว จึงไม่ต้องกังวลเกี่ยวกับความเข้มข้นเริ่มต้น ตารางแสดงความดันสมดุลของแก๊สเป็นดังนี้



ความดันสมดุล (atm) : 0.432 0.928 x

เนื่องจากเรายังไม่ทราบความดันสมดุลของ NH_3 จึงแทนด้วยตัวแปร x ไว้ก่อนที่สมดุล ความดันต้องเป็นไปตามสมการค่าคงที่สมดุล :

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

$$\text{แทนค่า: } 1.45 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.432)(0.928)^3}$$

จัดสมการใหม่เพื่อหาค่า x

$$x^2 = (1.45 \times 10^{-5}) (0.432) (0.928)$$

$$= 5.01 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5.01 \times 10^{-6}}$$

$$= 2.24 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 2.24 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

เราสามารถตรวจเช็คคำตอบที่ได้นี้โดยการคำนวณหาค่าคงที่สมดุลใหม่ :

$$K_p = \frac{(2.24 \times 10^{-3})^2}{(0.432)(0.928)^3}$$

$$= 1.45 \times 10^{-5}$$

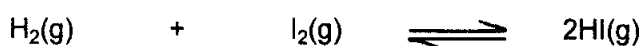
ในหลายสถานการณ์ จะทราบค่าของค่าคงที่สมดุลและความเข้มข้นเริ่มต้นของสารทุกชนิด ต้องการหาความเข้มข้นสมดุล วิธีปฏิบัติที่นำมาใช้ก็คือกำหนดตัวแปรการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นขณะอยู่ในสมดุล ปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาจะเป็นตัวกำหนดความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นของสารเริ่มต้นและผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ดังแสดงในตัวอย่างที่ 11.9 และ 11.10

ตัวอย่างที่ 11.9 ถ้าบรรจุ H_2 1.000 โมล และ I_2 2.000 โมล ลงในภาชนะจุ 1.000 ลิตรที่ $448^\circ C$ ค่าของค่าคงที่สมดุล K_c สำหรับปฏิกิริยา



ที่ $448^\circ C = 50.5$ ความเข้มข้นของ H_2 , I_2 และ HI ที่สมดุลเป็นเท่าไร

วิธีทำ เหมือนตัวอย่างที่ 11.4 โจทย์ไม่ได้กำหนดความเข้มข้นสมดุล แต่กำหนดความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สทั้งสามชนิดมาให้ : $[H_2] = 1.000 M$, $[I_2] = 2.000 M$ และ $[HI] = 0 M$ ความเข้มข้นของ H_2 และ I_2 จะลดลงที่สมดุลและความเข้มข้นของ HI จะเพิ่มขึ้นที่สมดุล สมมติให้ตัวแปร x แทนการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นของ H_2 สมการเคมีที่ดุลแล้วจะบอกให้เราทราบความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นของแก๊สทั้งสามชนิด H_2 x โมล/ลิตร ที่ใช้จะทำปฏิกิริยากับ I_2 x โมล/ลิตร และเกิด HI $2x$ โมล/ลิตร ดังตารางต่อไปนี้ :



| | | | |
|-------------|------------|------------|-------|
| เริ่มต้น | 1.000M | 2.000M | 0.M. |
| เปลี่ยนแปลง | -x M | -x M | +2x M |
| สมดุล | (1.000-x)M | (2.000-x)M | 2x M |

แทนค่า ความเข้มข้นสมดุล ลงในสมการค่าคงที่สมดุล และหาค่าตัวแปรที่ไม่ทราบ, x :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$
$$50.5 = \frac{(2x)^2}{(1.000-x)(2.000-x)}$$

ขยายสมการค่าคงที่สมดุลนี้ไปสู่สมการควอดราติก (quadratic equation) ใน x :

$$4x^2 = 50.5 (x^2 - 3.000x + 2.000)$$

$$46.5x^2 - 151.5x + 101.0 = 0$$

แก้สมการควอดราติก ได้ค่า x ออกมาสองค่า :

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$
$$x = \frac{-(-151.5) \pm \sqrt{(-151.5)^2 - 4(46.5)(101.0)}}{2(46.5)}$$

$$x = 2.323 \text{ หรือ } 0.935$$

ค่าตัวแรก $x = 2.323$ เมื่อแทนค่าลงสมการค่าคงที่สมดุลแล้ว ให้ความเข้มข้นของ H_2 และ I_2 เป็นลบ ค่าความเข้มข้นที่เป็นลบ ไม่มีความหมายทางเคมี ดังนั้นจึงไม่ยอมรับค่านี้ ใช้อีกค่าหนึ่ง, $x = 0.935$ หาค่าความเข้มข้นสมดุล :

$$[H_2] = 1.0 - x = 0.065 \text{ M}$$

$$[I_2] = 2.0 - x = 1.065 \text{ M}$$

$$[HI] = 2x = 1.870 \text{ M}$$

สุดท้ายเราสามารถตรวจสอบคำตอบ โดยการนำเอาความเข้มข้นสมดุลของทั้งสามสารแทนค่าลงในสมการค่าคงที่สมดุล :

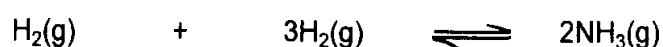
$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$= \frac{(1.870)'}{(0.065)(1.065)}$$

$$= 50.5$$

ตัวอย่างที่ 11.10 ในขณะที่ตัวอย่างที่ 11.3 ค่าคงที่สมดุลสำหรับ Haber process ที่ 472° C คือ $K_c = 0.105$ ถ้าบรรจุ NH_3 0.500 โมล ลงในภาชนะจุ 2.00 ลิตร และปล่อยให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลที่ 472° C ความเข้มข้นสมดุลของ NH_3 , N_2 และ H_2 เป็นเท่าไร

วิธีทำ เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล NH_3 จะถูกเปลี่ยนไปเป็น N_2 และ H_2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของ NH_3 (g) คือ (0.500 โมล) / (2.00 ลิตร) = 0.250 M สมการที่ดุลแล้วบอกให้รู้ว่าสำหรับ NH_3 ทุก ๆ 2x โมล/ลิตรที่สลายตัวจะเกิด N_2 x โมล/ลิตร และ H_2 3x โมล/ลิตร ดังตารางต่อไปนี้



| | | | |
|-------------|------|------|-------------|
| เริ่มต้น | O.M. | O.M. | 0.250M |
| เปลี่ยนแปลง | +xM | +3xM | -2x |
| สมดุล | xM | 3xM | (0.250-2x)M |

ความเข้มข้นสมดุลต้องเป็นไปตามสมการค่าคงที่สมดุล :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$0.105 = \frac{(0.250 - 2x)^2}{(x)(3x)^3}$$

ขยาย $(3x)^3$ เป็น $3^3(x^3)$ และคูณทั้งสองข้างของสมการโดย $3^3 = 27$ ได้ :

$$\frac{(0.250 - 2x)^2}{x^4} = (27)(0.105) = 2.835$$

สามารถแก้สมการนี้โดย take รากที่สองทั้งสองข้าง

$$\sqrt{\frac{(0.250 - 2x)^2}{x^4}} = \sqrt{2.835}$$

เปลี่ยนไปเป็นสมการควอดราติก :

$$\frac{(0.250 - 2x)}{x^2} = 1.684$$

$$1.684x^2 + 2x - 0.250 = 0$$

แก้สมการควอดราติกได้ผล $x = 0.114$ หรือ $x = -1.30$ ค่าที่สองนำไปสู่ความเข้มข้นเป็นลบ ฉะนั้นจึงไม่ยอมรับค่านี้ ใช้อีกค่าหนึ่ง $x = 0.114$ หาความเข้มข้นสมดุลดังต่อไปนี้ :

$$[N_2] = x = 0.114 \text{ M}$$

$$[H_2] = 3x = 0.342 \text{ M}$$

$$[NH_3] = 0.250 - 2x = 0.022 \text{ M}$$

11.6 ปัจจัยที่กระทบต่อสมดุล : หลักของเลอชาเตอลิเอ

Haber ได้พัฒนากระบวนการผลิตแอมโมเนียจาก N_2 และ H_2 โดยค้นคว้าหาปัจจัยที่อาจจะแปรผันเพื่อเพิ่มผลผลิตของ NH_3 การใช้ค่าของค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิต่าง ๆ คำนวณจำนวนแอมโมเนียที่เกิดขึ้นที่สมดุล ภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ ผลลัพธ์ของการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 11.3

ตาราง 11.3 ผลของอุณหภูมิและความดันรวมต่อร้อยละของแอมโมเนียที่มีอยู่ที่สมดุล เริ่มต้นด้วยของผสมของ H_2/N_2 ในอัตราส่วน 3:1

| อุณหภูมิ | ความดันรวม (atm) | | | |
|----------|------------------|------|------|------|
| | 200 | 300 | 400 | 500 |
| 400 | 38.7 | 47.8 | 54.9 | 60.6 |
| 450 | 27.4 | 35.9 | 42.9 | 48.8 |
| 500 | 18.9 | 26.0 | 32.2 | 37.8 |
| 600 | 8.8 | 12.9 | 16.9 | 20.8 |

ข้อสังเกตร้อยละของ NH_3 ที่มีอยู่ที่สมดุลลดลงด้วยการเพิ่มอุณหภูมิและ NH_3 เพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความดัน จะสามารถเข้าใจผลเหล่านั้นในเทอมของหลักข้อแรกที่เสนอโดย อองรี-ลุย เลอ ชาเตอลิเอ (Henri-Louis Le Chatelier 1850-1936) นักเคมีอุตสาหกรรมชาวฝรั่งเศส **หลักของ**

เลอชาเตอลิเอ (Le Chatelier's principle) กล่าวว่า “ถ้าระบบที่อยู่ในสมดุลถูกรบกวนโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดันหรือความเข้มข้นของสารองค์ประกอบใดองค์ประกอบหนึ่ง ระบบจะย้ายตำแหน่งสมดุลของมันไปในทางที่จะทำให้ผลของการรบกวนลดลง”

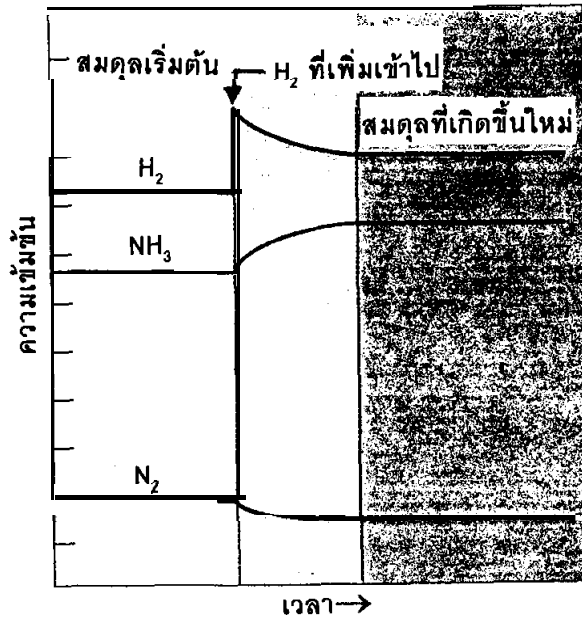
ในส่วนนี้จะใช้หลักของเลอชาเตอลิเอ ทำการทำนายอย่างมีคุณภาพเกี่ยวกับการตอบสนองของระบบที่สมดุลต่อการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ จากเงื่อนไขภายนอก โดยจะพิจารณาได้สามทางที่สมดุลเคมีสามารถย้ายทิศทางได้ดังนี้

- (1) การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์
- (2) การเปลี่ยนแปลงความดัน และ
- (3) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

1. การเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

ระบบที่สมดุลอยู่ในสภาวะไดนามิก กระบวนการไปข้างหน้าและผันทกลับเกิดขึ้นในอัตราที่เท่ากันตลอดเวลา และระบบอยู่ในสภาพที่ดุล ทางเลือกในเงื่อนไขของระบบอาจเป็นเหตุให้สภาพที่ดุลถูกรบกวน สมดุลย้ายทิศทางจนกระทั่งเกิดสภาพที่ดุลใหม่ขึ้น หลักของเลอชาเตอลิเอกล่าวว่า การย้ายจะเป็นไปในทิศทางที่ทำให้ผลของการเปลี่ยนแปลงลดลงหรือน้อยที่สุด ฉะนั้น ถ้าระบบทางเคมีอยู่ในสมดุลและเราเพิ่มสาร (สารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์หรือทั้งสองสาร) เข้าไปในระบบ ปฏิกริยาจะย้ายไปเพื่อสร้างสมดุลขึ้นใหม่ โดยการใช้สารส่วนหนึ่งที่เดิมเข้าไป ในทางตรงกันข้ามถ้านำเอาสารออกจากระบบทางเคมีปฏิกริยาจะย้ายไปในทิศทางที่ทำให้เกิดสารมากขึ้น

ตัวอย่างเช่น การเพิ่มไฮโดรเจนเข้าไปในของผสมสมดุลของ H_2 , N_2 และ NH_3 จะเป็นเหตุให้ระบบย้ายไปทางที่ลดความดันของไฮโดรเจนลงไปในทางค่าเริ่มต้นของมันซึ่งจะเกิดขึ้นได้เพียงกรณีสมดุลถูกย้ายไปในทิศทางของการเกิด NH_3 มากขึ้นเท่านั้น ในเวลาเดียวกัน ปริมาณของ N_2 ก็จะลดลงเล็กน้อย สถานการณ์เช่นนี้แสดงให้เห็นในรูปที่ 11.5 การเพิ่มไฮโดรเจนเข้าไปในระบบสมดุลจะเกิดผลคล้ายคลึงกัน สมดุลย้ายไปในทิศทางของการเกิดแอมโมเนียมากขึ้น ในทางตรงกันข้าม Le Chatelier's principle บอกให้รู้ว่า ถ้าเพิ่ม NH_3 เข้าไปในระบบที่สมดุลการย้ายทิศทางจะเป็นไปในทิศทางที่ลดความเข้มข้นของ NH_3 ลงไปในทางค่าเริ่มต้นของมัน ซึ่งก็คือ แอมโมเนียที่เพิ่มเข้าไปบางส่วนจะสลายตัวไปเกิดเป็น N_2 และ H_2



รูปที่ 11.5 เมื่อ H_2 ถูกเพิ่มเข้าไปในของผสมสมดุลของ N_2 , H_2 และ NH_3 สัดส่วนของ H_2 ทำปฏิกิริยากับ N_2 เพื่อเกิดเป็น NH_3 แล้วสร้างตำแหน่งสมดุลใหม่

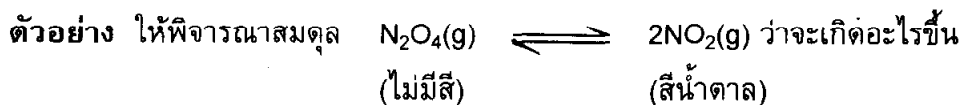
จากข้างต้นสามารถนำไปสู่ข้อสรุปที่เหมือนกันโดยการพิจารณาผลของการเพิ่มสารเข้าไปในระบบหรือการนำเอาสารออกจากระบบ ต่อ reaction quotient (หัวข้อที่ 11.5) สำหรับตัวอย่างการนำเอา NH_3 ออกจากของผสมสมดุลจะให้

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = Q < K$$

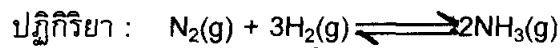
เนื่องจาก $Q < K$ ปฏิกิริยาย้ายจากซ้ายไปขวา เกิด NH_3 มากขึ้น และ $[N_2]$ และ $[H_2]$ ลดลง เพื่อสร้างสมดุลใหม่ซึ่งยังคงถูกควบคุมโดย K

2. ผลของการเปลี่ยนแปลงความดันและปริมาตร

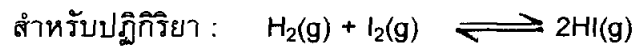
ถ้าระบบอยู่ในสมดุลและความดันรวมเพิ่มขึ้นโดยการนำเอาความดันจากภายนอกเข้าไป ระบบจะตอบสนองโดยการย้ายสมดุลไปในทิศทางที่ลดความดัน ถ้าระบบเป็นแก๊สทั้งหมดหรือเป็นแก๊สบางส่วน สมดุลจะย้ายไปในทิศทางที่ลดจำนวนโมลรวมของแก๊ส ในทางตรงกันข้าม การลดความดันโดยการเพิ่มปริมาตรการย้ายทิศทางของสมดุลไปในทางที่ผลิตโมเลกุลของแก๊สมากขึ้น



ถ้าความดันรวมของของผสมสมดุลเพิ่มขึ้น โดยการลดปริมาตรลงตามหลักของเลอชาเตอลิเอ สมดุลย้ายไปข้างที่ลดจำนวนโมลของแก๊สลง ซึ่งในกรณีนี้ย้ายไปข้างสารตั้งต้น เราคาดหวังว่า NO_2 ถูกเปลี่ยนไปเป็น N_2O_4 ขณะที่สมดุลถูกสร้างขึ้นใหม่ จริง ๆ แล้วเราจะเห็นของผสมแก๊สสีจางลง ด้วยเหตุที่สีน้ำตาลของ NO_2 ถูกเปลี่ยนไปเป็นไม่มีสีของ N_2O_4



ข้างขวาของสมการเคมีมีแก๊สจำนวน 2 โมล (2NH_3) และข้างซ้ายมีแก๊สจำนวน 4 โมล ($1\text{N}_2+3\text{H}_2$) ฉะนั้นการเพิ่มความดัน (ลดปริมาตร) นำไปสู่การเกิด NH_3 ปฏิกิริยาย้ายไปข้างมีจำนวนโมลของแก๊สน้อยกว่า



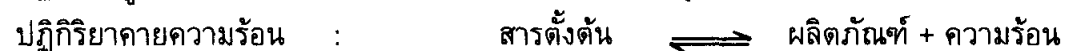
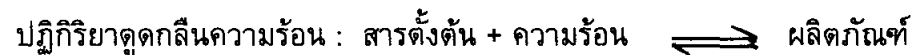
จำนวนโมลของแก๊สที่เป็นผลิตภัณฑ์เท่ากับจำนวนโมลของแก๊สที่เป็นสารตั้งต้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงความดันจึงไม่มีอิทธิพลต่อตำแหน่งของสมดุล

การเปลี่ยนแปลง ความดัน-ปริมาตร ไม่ทำให้ค่าของค่าคงที่สมดุล (K) เปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด ถ้าอุณหภูมิยังคงที่ แม้ความเข้มข้นของสารที่เป็นแก๊สจะเปลี่ยนแปลงไป

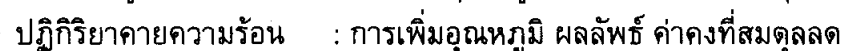
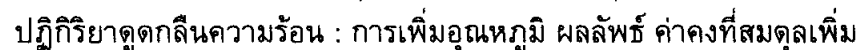
3. ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

การเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นหรือความดันรวม เป็นเหตุให้สมดุลย้ายทิศทางได้ โดยไม่มีการเปลี่ยนค่าของค่าคงที่สมดุล ในทางตรงกันข้าม การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทำให้ค่าของค่าคงที่สมดุลเปลี่ยนไป

เราสามารถพิจารณากฎสำหรับการขึ้นกับอุณหภูมิของค่าคงที่สมดุล โดยการใช้หลักของเลอชาเตอลิเอ วิธีง่าย ๆ ที่ทำกันก็คือ การให้ความร้อนกับสารเคมี ในปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน เราสามารถให้ความร้อนกับสารตั้งต้น ในขณะที่ปฏิกิริยาคายความร้อนเราสามารถให้ความร้อนกับผลิตภัณฑ์ :

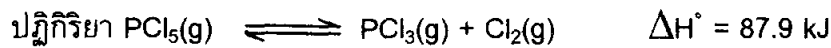


เมื่อเพิ่มความร้อนให้กับระบบ สมดุลย้ายทิศทางไปในทางที่ความร้อนถูกดูดกลืน เช่นปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน ความร้อนถูกดูดกลืนด้วยสารตั้งต้นแล้วเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ สมดุลย้ายไปทางขวา ในทิศทางของผลิตภัณฑ์และค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้น ในปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้นตรงข้ามกัน ความร้อนถูกดูดกลืนด้วยผลิตภัณฑ์แล้วเปลี่ยนไปเป็นสารตั้งต้น ดังนั้นสมดุลจึงย้ายทิศทางไปทางซ้ายและค่าคงที่สมดุลลดลง เราสามารถสรุปผลลัพธ์เหล่านี้ได้ดังต่อไปนี้ :



เมื่อเย็นลง ปฏิกริยามีผลตรงกันข้าม เช่นถ้าดึงเอาความร้อนออกจากระบบสมดุล ย้ายทิศทางไปข้างที่ให้ความร้อน ดังนั้นเมื่อเย็นลงปฏิกริยาดูดกลืนความร้อนสมดุลย้ายไปทางซ้าย/ค่าคงที่สมดุลลด ปฏิกริยาคายความร้อน สมดุลย้ายไปทางขวาค่าคงที่สมดุลเพิ่ม

ตัวอย่าง



ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาดูดกลืนความร้อน เมื่อเพิ่มความร้อนให้กับระบบที่สมดุล สมดุลย้ายไปทางขวาและค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้น

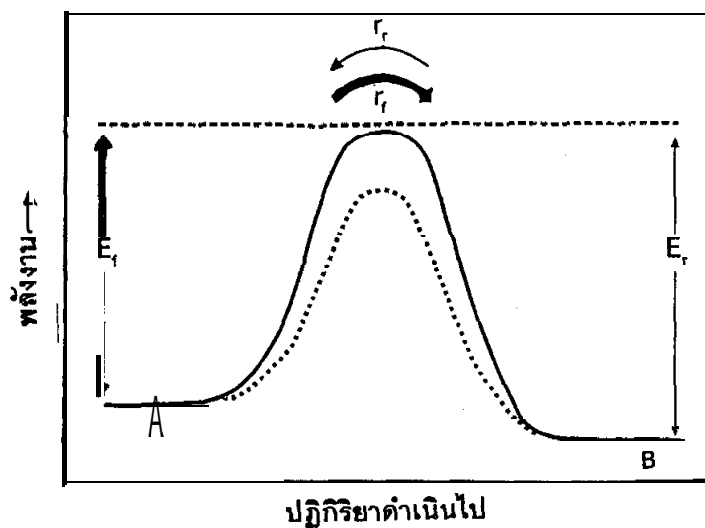


ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาคายความร้อน เมื่อเพิ่มความร้อนให้กับระบบที่สมดุล สมดุลย้ายไปทางซ้ายและค่าคงที่สมดุลลดลง

4. ผลของตัวเร่งปฏิกริยา

ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นสารที่ช่วยเร่งอัตราของปฏิกริยาโดยจะทำให้ Activation energy ต่ำลง ปฏิกริยาเกิดเร็วขึ้น

ตัวเร่งปฏิกริยาจะช่วยให้อัตราของปฏิกริยาไปข้างหน้าและอัตราของปฏิกริยาย้อนกลับเกิดได้เร็วขึ้น ปฏิกริยาจึงเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น

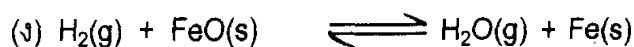
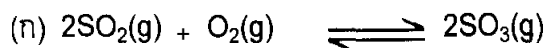


รูปที่ 11.6 แผนแสดงสมดุลเคมีของปฏิกริยา $A \rightleftharpoons B$ เมื่อเข้าสู่สมดุลแล้ว อัตราของปฏิกริยาไปข้างหน้า, r_f เท่ากับอัตราของปฏิกริยาย้อนกลับ, r_r เส้นประแสดงถึง energy profile สำหรับปฏิกริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาซึ่ง activation energy ต่ำลง อัตราของปฏิกริยาไปข้างหน้าและอัตราของปฏิกริยาย้อนกลับในปฏิกริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเพิ่มขึ้นโดยปัจจัยเดิม

แบบฝึกหัด

การเขียนค่าคงที่สมดุล (K_c)

1. จงหาค่า K_c ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



การคำนวณค่าคงที่สมดุล

2. Nitryl Chloride, NO_2Cl อยู่ในสมดุลในภาชนะปิดกับ NO_2 และ Cl_2 ดังสมการ



ที่สมดุลความเข้มข้นของสาร $[\text{NO}_2\text{Cl}] = 0.00106\text{M}$,

$[\text{NO}_2] = 0.0108\text{M}$ และ $[\text{Cl}_2] = 0.00538\text{M}$ จงคำนวณค่าคงที่สมดุล, K_c

(ตอบ 0.558)

3. สำหรับสมดุล $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ที่อุณหภูมิ 1000K

K_c มีค่า 4.07×10^{-3} จงคำนวณค่า K_p

(ตอบ 0.334)

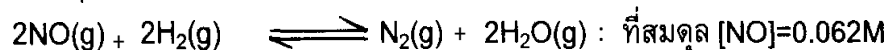
4. ที่อุณหภูมิใกล้ 800°C ผ่านไอน้ำลงไปบนถ่านโค้กที่ร้อน ทำปฏิกิริยากันเกิด CO และ H_2 ดังสมการ



ของผสมของแก๊สนั้น เรียกว่า water gas ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงทางอุตสาหกรรมที่สำคัญ เมื่อเข้าสู่สมดุลที่ 800°C แล้วมี $[\text{H}_2] = 4.0 \times 10^{-2}\text{M}$ $[\text{CO}] = 4.0 \times 10^{-2}\text{M}$ และ $[\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ จงคำนวณ K_c และ K_p ที่อุณหภูมินี้

(ตอบ $K_c=0.16, K_p=14$)

5. ถ้าบรรจุของผสมของ NO 0.100 โมล H_2 0.050 โมล และ H_2O 0.100 โมล ลงในภาชนะจุ 1.00L สมดุลเกิดขึ้นดังสมการ



(ก) จงคำนวณความเข้มข้น ณ สมดุลของ H_2 , N_2 และ H_2O

(ข) จงคำนวณ K_c

(ตอบ (ก) $[\text{H}_2] = 0.012\text{M}$, $[\text{N}_2] = 0.019\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.138\text{M}$ (ข) $K_c = 6.5 \times 10^2$)

การทำนายทิศทางของปฏิกิริยา

6. ที่ 1000 K ค่า K_c ของปฏิกิริยา : $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
เท่ากับ 4.12×10^{-3} จงคำนวณค่า Q และทำนายทิศทางที่ปฏิกิริยาจะดำเนินไปสู่สมดุล ถ้า
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร $[\text{SO}_3] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{SO}_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$
(ตอบ $Q = 0.2$ ปฏิกิริยาจะดำเนินจากขวาไปซ้าย, เกิด SO_3)

การคำนวณความเข้มข้น ณ สมดุล

7. ที่ 500 K ค่าคงที่สมดุล, K_p สำหรับปฏิกิริยา :
 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
มีค่าเท่ากับ 0.497 ในของผสม ณ สมดุล ที่ 500 K ความดันย่อยของ $\text{PCl}_5 = 0.860 \text{ atm}$
และ $\text{PCl}_3 = 0.350 \text{ atm}$ ความดันย่อยของ Cl_2 ในของผสม ณ สมดุลเป็นเท่าไร
(ตอบ 1.22 atm)

8. ค่าคงที่สมดุล K_c สำหรับ Haber process ที่ $472^\circ \text{ C} = 0.105$ ถ้าบรรจุ NH_3 0.500 โมลลงในภาชนะจุก 2.00 L แล้วปล่อยให้เข้าสู่สมดุลที่ 472° C ความเข้มข้น ณ สมดุลของ NH_3 , N_2 และ H_2 เป็นเท่าไร (ตอบ $[\text{N}_2] = 0.114 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 0.342 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.022 \text{ M}$)

9. ถ้าบรรจุ HI 0.50 โมลลงในภาชนะจุก 1.000 ลิตร ที่ 448° C
(เมื่อ K_2 ของปฏิกิริยา : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) = 50.5$)
จงหาความเข้มข้นของ H_2 , I_2 และ HI ที่สมดุล
(ตอบ $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.055 \text{ M}$; $[\text{HI}] = 0.39 \text{ M}$)