

บทที่ 6

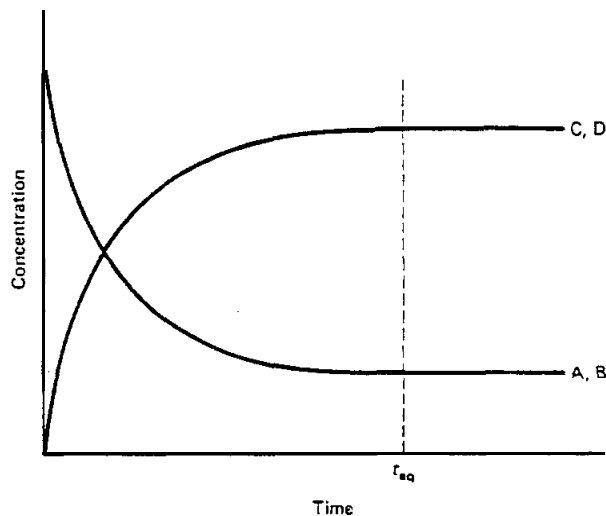
อัตราของปฏิกิริยาเคมีและสมดุลเคมี

(Reaction Rate and Chemical Equilibrium)

6. อัตราของปฏิกิริยาเคมีและสมดุลเคมี

6.1 บทนำ

เมื่อสารเคมีต่างๆ เข้าทำปฏิกิริยากันจนเกิดสารใหม่ เริ่มต้นของปฏิกิริยาปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (Reactants) จะมีค่าหนึ่ง เมื่อเกิดปฏิกิริยาและปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ ปริมาณของสารตั้งต้นในปฏิกิริยาก็จะลดลงไปเรื่อยๆ ในขณะที่เดียวกันก็จะมีสารใหม่ที่เป็นผลจากปฏิกิริยา (Products) เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงระยะเวลาหนึ่ง ปริมาณสารทั้งหมดจะคงที่ ปฏิกิริยาโดยมากมักจะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ไม่ว่าจะปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปนานเท่าใดก็ตาม และจะคงอยู่ในสภาพนี้ตลอดไป ถ้าไม่มีสิ่งใดมารบกวน เรียกว่า ระบบนี้อยู่ในสภาวะสมดุล (Equilibrium stage) ความสัมพันธ์ของปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา แสดงได้ดังรูปที่ 6.1.



รูปที่ 6.1 แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป สำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้

6.2. กฎของอัตราปฏิกิริยาและปัจจัยที่มีผลกระทบต่ออัตรา

อัตราของปฏิกิริยากำหนดว่าเป็น การเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นขององค์ประกอบใดองค์ประกอบหนึ่งในระบบเคมีต่อหน่วยเวลา สำหรับปฏิกิริยา



อัตราของปฏิกิริยาหรือความเร็ว, R (rate) ซึ่งแสดงได้โดยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์คือ

$$R = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (6.2)$$

เมื่อ $d[C]$, $d[D]$, $d[A]$, $d[B]$ คือการเปลี่ยนแปลงน้อยมากในความเข้มข้นของ C (D, A, B) ในระยะเวลาสั้นๆ, dt เครื่องหมาย - แสดงให้เห็นว่า A และ B กำลังหมดไป (ถ้าอนุภาค A ทำปฏิกิริยากับ B ดังนั้น A จะถูกใช้ไปต่อเวลาเช่นเดียวกับ B) ดังนั้น

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

โดยทั่วไป ความเข้มข้นจะแสดงในหน่วยโมลต่อลิตร ดังนั้น อัตราของปฏิกิริยาจะแทนการเปลี่ยนแปลงในหน่วย โมลาร์ต่อหน่วยเวลา ($M \cdot s^{-1}$)

อัตราของปฏิกิริยาจะถูกผลกระทบด้วยปัจจัยหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (โดยปกติ ปฏิกิริยาไอออนิกจะเกิดเร็วในขณะที่ปฏิกิริยาโมเลกุลจะเกิดค่อนข้างช้า) อุณหภูมิ (โดยทั่วไป อัตราของปฏิกิริยาจะเพิ่มเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม) ความเร็วปฏิกิริยา (โดยมากจะช่วยเร่งปฏิกิริยา) ความเข้มข้น (อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มเมื่อเพิ่มความเข้มข้น) เป็นต้น

สำหรับปฏิกิริยาทั่วไป



อัตราของปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ด้วยความสัมพันธ์

$$R = k[A]^x[B]^y[C]^z \quad (6.4)$$

เมื่อ k คือค่าคงที่ เรียกว่า ค่าคงที่ของอัตรา หรือ อัตราปฏิกิริยาจำเพาะ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับอัตราของปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของแต่ละองค์ประกอบมีค่าเท่ากับ 1 เลขยกกำลัง x, y, z แทนอันดับ

ของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับสารที่จะเป็นองค์ประกอบแต่ละตัว ควรจะสังเกตว่าหลายๆ สมการการแสดงอัตรา (สำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้) จะไม่ได้อยู่ในรูปแบบง่ายๆ นี้ และสารที่เป็นผลิตภัณฑ์จะเข้าไปรวมอยู่ในสมการของอัตรา

จากสมการที่ (6.4) จะเห็นว่าเมื่อปัจจัยอื่นๆ ทั้งหมด (อุณหภูมิ, ตัวทำละลาย เป็นต้น) มีค่าคงที่ อัตราของปฏิกิริยาเคมีจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารตั้งต้นแต่ละความเข้มข้นที่ยกกำลังที่เหมาะสม สมการที่ (6.4) แสดง Law of Mass Action (กฎของ Guldberg และ Waage, 1867) และเป็นที่รู้จักกันว่า กฎของอัตรา ผลรวมของ $x + y + z + \dots$ จะให้ผลรวมของอันดับของปฏิกิริยา กฎอัตราของปฏิกิริยาจะทำได้จากการทดลองและไม่สามารถจะหาได้จากสมการเคมีของปฏิกิริยา เลขยกกำลังของเทอมต่างๆ ในกฎอัตรา โดยปกติจะไม่ใช้ตัวเลขสัมประสิทธิ์ในสมการเคมี และกฎของอัตราอาจจะรวมเทอมที่มีเลขยกกำลังเป็นลบหรือเศษส่วน

ตัวอย่างที่ 6.1

ปฏิกิริยาเคมีระหว่าง A, B และ C สามารถแทนโดยสมการ



อัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยาถูกวัดสำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ ของ A, B, C ที่อุณหภูมิคงที่ ผลที่ได้ดังแสดงในตาราง

การทดลองที่	ความเข้มข้นเริ่มต้น, M			อัตราเริ่มต้น, $M.s^{-1}$
	A	B	C	
1	0.200	0.50	0.40	8.0×10^{-5}
2	0.40	0.50	0.40	3.2×10^{-4}
3	0.40	0.200	0.40	1.28×10^{-3}
4	1.00	0.250	1.60	4.0×10^{-5}

จงหากฎของอัตรา และอันดับของปฏิกิริยา และคำนวณอัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้น

เริ่มต้นของ A คือ 0.250 M, ของ B คือ 0.160 M และของ C คือ 0.124 M

วิธีทำ

กฎของอัตรา,

$$R = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (6.5)$$

จากการเปรียบเทียบข้อมูลจากการทดลองที่ 1 และ ที่ 2 จะพบว่า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ A เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าและความเข้มข้นเริ่มต้นของ B และของ C คงเดิม อัตราเริ่มต้น, R จะเป็นสี่เท่า ดังนั้น อัตราเริ่มต้นจะเป็นสัดส่วนกับ $[A]^a$ นั่นคือ $a = 2$ ในทำนองเดียวกัน จากการทดลองที่ 2 และ 3 จะสรุปได้ว่า อัตราเริ่มต้น R จะเป็นสัดส่วนกับ $[B]^b$ นั่นคือ $b = 1$ แทนค่าของ a และ b ลงในสมการ (6.5)

โดยความสัมพันธ์จากการทดลองที่ (1) และ (4)

$$R_1 = K(0.200)^2(0.50)(0.40)^c = 8.0 \times 10^{-5} \quad (6.6)$$

$$R_2 = K(0.100)^2(0.250)(1.60)^c = 4.0 \times 10^{-5} \quad (6.7)$$

จากสมการที่ (6.6) และ (6.7) จะได้ $(0.25)^c = 0.25$ ดังนั้น $c = 1$

(จะได้ผลการทดลองเดียวกันถ้าเราใช้ข้อมูลจากการทดลองที่ 2 และ 4 หรือ 3 และ 4 แทนข้อมูลจากการทดลองที่ 1 และ 4) ดังนั้น กฎของอัตรา คือ

$$R = k[A]^2[B][C] \quad (6.8)$$

ดังนั้น เป็นปฏิกิริยาอันดับ 4 แทนค่าข้อมูลสำหรับการทดลองใดๆ ลงในสมการที่ (6.8) เราจะได้ค่าคงที่ของอัตรา, k ตัวอย่างเช่น จากการทดลองที่ 1 เราจะได้

$$k = (8.0 \times 10^{-5}) / (0.200)^2(0.50)(0.40) = 1.00 \times 10^{-2}$$

ดังนั้น อัตราเริ่มต้นมีค่าเท่ากับ

$$R = (1.00 \times 10^{-2})(0.250)^2(0.160)(0.124) = 1.24 \times 10^{-5} \text{ M.S}^{-2}$$

6.3. สมดุลเคมี ค่าคงที่สมดุล หลักของเลอ ชาเตอลิเยร์ และปัจจัยที่มีต่อสมดุล

ภายในเงื่อนไขที่เหมาะสม ปฏิกิริยาเคมีส่วนมากจะผันกลับได้ นั่นคือ ผลิตภัณฑ์จะทำปฏิกิริยากันและผลิตภัณฑ์ตั้งต้นออกมา เราสามารถเขียนค่าคงที่สมดุล (K) สำหรับปฏิกิริยา เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสม

ดุล แต่ละขั้นตอนในกลไกปฏิกิริยาต้องอยู่ที่สภาวะสมดุล และค่าคงที่สมดุลไม่ขึ้นอยู่กับกลไกของปฏิกิริยา ดังนั้น เราสามารถเขียนแสดงค่าที่ถูกต้องของค่า K จากสมการที่สมดุลแล้วสำหรับปฏิกิริยา โดยการประยุกต์กฎของอัตรา (ค่าคงที่สมดุลรวมคือผลคูณของค่าคงที่ของแต่ละขั้นตอน และสัมประสิทธิ์ของอัตราารวมกันจะให้ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับปฏิกิริยารวม) จากการประยุกต์ Law of mass action กับปฏิกิริยาผันกลับได้สำหรับที่สภาวะสมดุล



อัตราของปฏิกิริยา จะเป็นปฏิภาคกับ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละตัวยกกำลังเท่ากับ สัมประสิทธิ์บอกจำนวนโมลของของสารนั้นในปฏิกิริยาเคมีที่ดุลแล้ว

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า ; } R_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ; } R_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\text{ที่สภาวะสมดุล : } R_1 = R_2$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (6.10)$$

$\frac{k_1}{k_2}$ แทนด้วยค่าคงที่ใหม่ K เรียกว่า ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant)

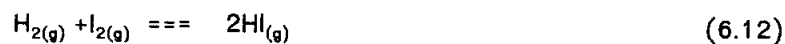
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (6.11)$$

ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) คืออัตราส่วนระหว่างผลคูณของความเข้มข้นของสารที่เป็นผลิตภัณฑ์ (products) ต่อ ผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (reactants) ที่สภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสารแต่ละตัวยกกำลังเท่ากับ สัมประสิทธิ์ของสารนั้นในปฏิกิริยาเคมีที่ดุลแล้ว ค่านี้จะคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ขึ้นกับสมการเคมีที่กำหนด และอาจจะเปลี่ยนแปลงได้ ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลง

ในขณะที่ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล สมบัติต่างๆ ของระบบจะคงที่ ถ้าสมดุลถูกรบกวนด้วยปัจจัยดังกล่าวข้างต้น ระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเพื่อปรับให้เข้าสู่สมดุลอีกครั้งหนึ่ง ในการเปลี่ยนแปลงเพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลใหม่อีกครั้งหนึ่ง เลอ ชาเตอลิเยร์ ได้ทำการทดลองและสรุปเป็นหลักเพื่อใช้ทำนายทิศทางของการเปลี่ยนแปลง ไว้ว่า ระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุลนั้น ถ้ามีปัจจัยใดๆที่สามารถเปลี่ยนสมดุลได้มารบกวน จะทำให้ระบบเสียสมดุลไป ระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในทิศทางที่จะลดปัจจัยนั้น แล้วเข้าสู่สมดุลใหม่

6.3.1 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นกับสภาวะสมดุล

ถ้ามีการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น ทั้งนี้เพื่อลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นลง



ถ้าเพิ่มจำนวน H_2 จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น เพื่อลดจำนวน H_2 โดยจะรวมตัวกับ I_2 กลายเป็น HI

ถ้าลดจำนวน I_2 จะทำให้ปฏิกิริยา ย้อนกลับเกิดมากขึ้น คือ HI สลายตัวให้ H_2, I_2 มากขึ้น

6.3.2 การเปลี่ยนแปลงความดันกับสภาวะสมดุล

ในระบบของแก๊ส ความดันจะมีผลต่อระบบสมดุล ดังนี้



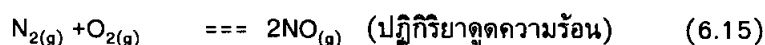
เมื่อเพิ่มความดัน ปฏิกิริยาจะเพิ่มมากในทิศทางไปข้างหน้า เนื่องจากจำนวนโมลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต่างกัน



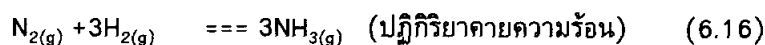
เนื่องจากจำนวนโมลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เท่ากัน เมื่อเพิ่มหรือลดความดัน ไม่มีผลต่อสภาวะสมดุล

6.3.3. การเปลี่ยนอุณหภูมิกับสภาวะสมดุล

ในการเพิ่มหรือ ลดอุณหภูมิ เพื่อรบกวนสภาวะสมดุลจะขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา ถ้าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้ามากขึ้น



การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้ามากขึ้น จะได้ NO มากขึ้น (ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน) การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ ปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้น



เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับปฏิกิริยา จะเกิดในทิศทางย้อนกลับมากขึ้น นั่นคือ NH_3 จะสลาย ด้วให้ N_2 และ H_2 มากขึ้น

6.3.4. คATALYST กับสภาวะสมดุล

คATALYST จะทำให้ระบบเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น เพราะจะไปลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายและเร็วขึ้น แต่จะไม่มีผลต่อสภาวะสมดุล

สภาวะสมดุลภายใต้เงื่อนไขของสารละลายในอุดมคติ (สารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำมากๆ ซึ่งทำให้ไม่มีผลกระทบจากไอออนข้างเคียงในสารละลาย) ในกรณีเช่นนี้ ในการคำนวณ จะใช้ความเข้มข้นแทนแอกติวิตี (activity) ของสารได้

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

ในทางปฏิบัติ พบว่าความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ค่อนข้างสูง เพื่อให้การคำนวณนั้นถูกต้อง จะต้องคำนึงถึงผลกระทบจากไอออนข้างเคียงในสารละลาย (ionic strength, μ) และใช้ค่า แอกติวิตี (activity) ของสารแทนความเข้มข้น

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{a^c \times a^d}{a^a \times a^b} \quad (6.17)$$

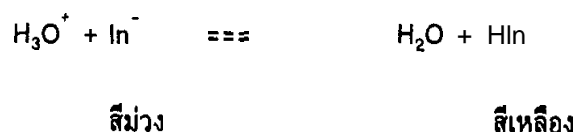
a = แอกติวิตี (activity) ของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน

6.4. ชนิดต่างๆของสมดุลที่สำคัญในสารละลายเอควิวียส

ในปฏิกิริยาเคมีต่างๆ สารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน อาจจะมีสถานะทางกายภาพเหมือนกันทั้งหมด คือ อาจจะเป็นก๊าซ (gas) เป็นของเหลว (liquid) หรือเป็นของแข็ง (solid) เรียกว่า สมดุลในระบบเอกพันธ์ (Homogeneous Equilibria) หรืออาจมีสถานะแตกต่างกันปะปนกันอยู่เรียกว่าสมดุลวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Equilibria) สำหรับทางด้านเคมีวิเคราะห์จำแนกออกได้ตามปฏิกิริยาดังนี้

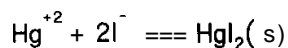
6.4.1. ปฏิกิริยาการสะเทิน (Acid-Base Reaction)

เติม 1 M HCl ลงในน้ำกลั่น แล้วทำการหยดสารละลายอินดิเคเตอร์ Bromocresol purple (HIn) จนกระทั่งเห็นสีชัดเจนพอ ปฏิกิริยาผันกลับได้ดังนี้



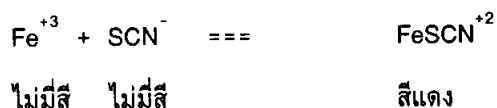
6.4.2. ปฏิกิริยาการละลายของตะกอน (Precipitation - solubility Reaction)

ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 0.01 M mercuric nitrate (ใน 0.1 M nitric acid) กับ 1.0M Potassium Iodide. จะเกิดตะกอนเนื่องมาจากปฏิกิริยาผันกลับได้ดังนี้

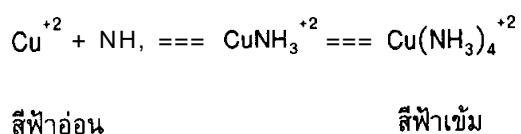


6.4.3. ปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อน (Metal-ligand complex formation)

ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 0.01 M ferric nitrate (ใน 0.1 M nitric acid) กับ 0.1 M potassium thiocyanate. ผลของปฏิกิริยาคือการรวมตัวเป็นไอออนเชิงซ้อน

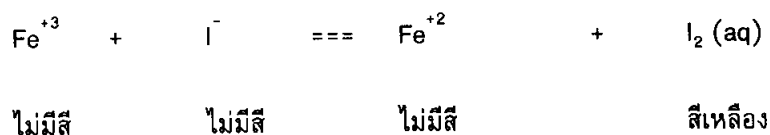


ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 0.01M Copper Sulphate กับ สารละลาย ammonia เข้มข้น ผลของปฏิกิริยาเกิดสีเข้มขึ้นของไอออนเชิงซ้อนดังนี้



6.4.4. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Oxidation and Reduction reaction)

เช่น ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 0.01 M ferric nitrate (ใน 0.1 M nitric acid) กับ 0.40M Potassium Iodide. จะเกิดสารละลายสีเหลืองเนื่องมาจากปฏิกิริยาผันกลับได้ดังนี้

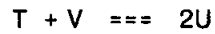


ตารางที่ 6.1 ตัวอย่างของสมดุลเคมีและค่าคงที่สมดุลที่ 25°C

ประเภทของสมดุล	สมการเคมี	ค่าคงที่สมดุล
การแตกตัวของน้ำ	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$
การแตกตัวของกรด หรือเบสอ่อน	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.80 \times 10^{-5}$
การละลายของเกลือที่ละลายน้ำได้ น้อย	$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-10}$
การแตกตัวของไอออนเชิงซ้อน	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 1 \times 10^{-12}$
สมดุลของปฏิกิริยารีดอกซ์	$2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$	$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 6.7 \times 10^{37}$

ตัวอย่างที่ 6.2

จากสมการ และสิ่งที่กำหนดให้ จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุล (K_{eq})



ความเข้มข้นเริ่มต้นของ T = 1.0 โมลต่อลิตร, V = 2.0 โมลต่อลิตร ([U] = 0)

วิธีทำ

ที่สภาวะสมดุล ความเข้มข้น ของ U = 0.2 โมลต่อลิตร

ที่สภาวะสมดุล

$$[U] = 0.2 \text{ M}$$

$$[T] = 1.0 - 0.1 = 0.9 \text{ M}$$

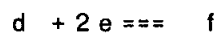
(สำหรับทุกๆ 2 โมลของ U ที่เกิดขึ้น จากปฏิกิริยา T จะถูกใช้ไป 1 โมล)

$$[V] = 2.0 - 0.1 = 1.9 \text{ M}$$

$$K_{eq} = \frac{[U]^2}{[T][V]} = \frac{(0.2)^2}{(0.9 \times 1.9)} = 0.02$$

ตัวอย่างที่ 6.3

จากสมการ และสิ่งที่กำหนดให้ จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุล (K_{eq})



ความเข้มข้นเริ่มต้นของ d และ e = 0.2 โมลต่อลิตร และ 1.2 โมลต่อลิตรตามลำดับ

ที่สภาวะสมดุล ความเข้มข้น ของ f = 0.1 โมลต่อลิตร

วิธีทำ

ที่สภาวะสมดุล

$$[d] = 0.2 - 0.1 = 0.1 \text{ M}$$

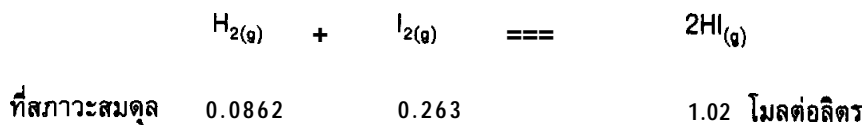
$$[e] = 1.2 - 2(0.1) = 1.0$$

$$[f] = 0.1 \text{ M}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[f]}{[d][e]^2} = \frac{(0.1)}{(0.1)(1.0)^2} = 1 \text{ ลิตรต่อ(โมล)}^2$$

ตัวอย่างที่ 6.4.

จากสมการที่กำหนดให้



จงหาค่า K_{eq} ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้

วิธีทำ

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.02)^2}{(0.0862)(0.263)} = 45.9$$

การคำนวณหาปริมาณสารที่สภาวะสมดุล เมื่อทราบค่าคงที่สมดุล (K_{eq}) ของปฏิกิริยา และทราบความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของสารตั้งต้น หรือ ผลิตภัณฑ์ ก็จะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่เหลือได้

ตัวอย่างที่ 6.5

กำหนดให้



ในสารละลายมีความเข้มข้นของ $a = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ และ $b = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ เมื่อปล่อยให้ระบบเข้าสู่สภาวะ

สมดุล จงคำนวณความเข้มข้นของ c และ d ในสารละลาย

วิธีทำ

ให้ x เป็นความเข้มข้นของ c ที่สภาวะสมดุล

ทุกๆโมลของ c ที่เกิดขึ้น จะมี d เกิดขึ้น 1 โมลเสมอ $= x$

ทุกๆโมลของ a ที่เข้าทำปฏิกิริยา, b จะถูกใช้ไป 1 โมลเช่นเดียวกัน

$$[a] = [a^0 - x] = (1.2 \times 10^{-4} - x)$$

$$[b] = [b^0 - x] = (1.2 \times 10^{-4} - x)$$

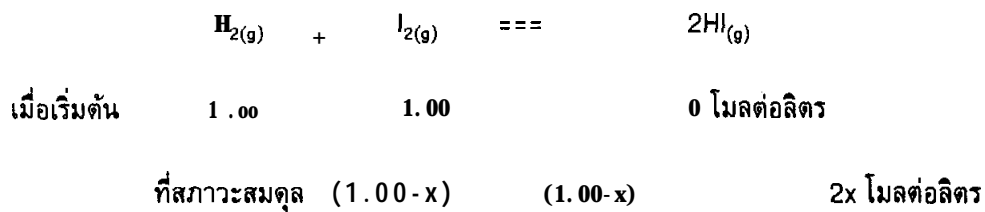
$$[c] = x$$

$$[d] = x$$

$$K_{eq} = \frac{[c][d]}{[a][b]} = \frac{(x)(x)}{(1.2 \times 10^{-4} - x)(1.2 \times 10^{-4} - x)} = 3.8 \times 10^{-2}$$

$$x = [c] = [d] = 1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ตัวอย่างที่ 6.6



$$K_{eq} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = 45.9$$

$$x = 0.772 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\text{ที่สมดุลจะมี } H_2 = 1.00 - 0.772 = 0.028 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\text{ที่สมดุลจะมี } I_2 = 1.00 - 0.772 = 0.028 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\text{ที่สมดุลจะมี } HI = 2 \times 0.772 = 1.544 \text{ โมลต่อลิตร}$$

ตัวอย่างที่ 6.7

สำหรับปฏิกิริยา $d \rightleftharpoons e + f$, $K_{eq} = 5.0 \times 10^{-5}$ โมลต่อลิตรที่ $25^\circ C$

ถ้า d มีความเข้มข้น = $1.0 \times 10^{-4} M$ ที่สภาวะสมดุลความเข้มข้นของ f มีค่าเท่าไร

(ให้หาคำตอบโดยใช้การแก้สมการ Quadratic Equation)

$$aX^2 + bX + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

วิธีทำ

ให้ x เป็นความเข้มข้นของ f ที่สภาวะสมดุล

ที่สภาวะสมดุล ความเข้มข้นของ f = ความเข้มข้นของ e = x

และความเข้มข้นของ d = ($d^0 - x$)

$$K_{eq} = \frac{[e][f]}{[d]} = \frac{(x)(x)}{(d^0 - x)} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$= x^2 + 5.0 \times 10^{-5} x - 5.0 \times 10^{-9} = 0$$

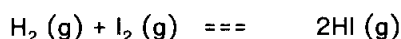
ให้หาคำตอบโดยใช้การแก้สมการ Quadratic Equation

$$x = \frac{-5.0 \times 10^{-5} \pm \sqrt{25 \times 10^{-10} - 4(-5.0 \times 10^{-9})}}{2}$$

$$x = [e] = [f] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ตัวอย่างที่ 6.8

ที่สภาวะสมดุลของระบบ



ความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่ 400°C คือ

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}, [\text{HI}] = 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(a) จงคำนวณค่าคงที่สมดุล

(b) จงคำนวณหาความเข้มข้นขององค์ประกอบต่างๆ ที่สภาวะสมดุล เมื่อบรรจุ H_2 8.0 โมลและ I_2 8.0 โมล ลงในภาชนะปิดขนาด 10 ลิตรที่ 400°C

วิธีทำ

(a) เรามี

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.6 \times 10^{-2})^2}{(2.0 \times 10^{-3})^2} = 64$$

(b) สมมติว่า H_2 Y โมลต่อลิตร และ I_2 Y โมลต่อลิตร ถูกใช้ไป ดังนั้น จะมี H_2 เหลือ $(0.80 - Y)$ โมลต่อลิตร และมี HI ถูกผลิตขึ้น $2Y$ โมลต่อลิตร เราจะได้

$$\frac{(2y)^2}{(0.80 - y)^2} = 64$$

จะได้ $Y = 0.64$ โมลต่อลิตร ดังนั้นความเข้มข้นขององค์ประกอบต่างๆ ที่สภาวะสมดุล คือ

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.80 - 0.64 = 0.16 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$[\text{HI}] = 2 \times 0.64 = 1.28 \text{ โมลต่อลิตร}$$

ตัวอย่างที่ 6.9

ภาชนะขนาด 5.0 ลิตรบรรจุ PCl_5 0.50 โมล ถูกทำให้ร้อนที่อุณหภูมิ 250°C ซึ่ง PCl_5 มีการสลายตัวบางส่วน ดังสมการ $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2$ ที่สภาวะสมดุล พบว่ามี คลอรีน 0.25 โมล ถามว่าจะมีแก๊สคลอรีนถูกผลิตออกมาเท่าใด ถ้าปริมาตรของภาชนะถูกเปลี่ยนเป็น 0.050 ลิตร

วิธีทำ

เนื่องจากที่สภาวะสมดุลมีคลอรีน 0.25 โมล ซึ่งจะมี PCl_3 0.25 โมลด้วยและจะมี PCl_5 เหลืออยู่ $0.50 - 0.25 = 0.25$ โมล

ดังนั้น $[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = [\text{PCl}_5] = 0.25 \text{ mol}/5.0 \text{ L} = 0.050 \text{ mol/L}$

ค่าคงที่สมดุล ซึ่งแสดงในลักษณะฟังก์ชันของความเข้มข้นของแก๊สมีค่าเท่ากับ

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0.050)^2}{(0.050)} = 0.050$$

ถ้าปริมาตรของภาชนะเป็น 0.050 ลิตร ก่อนที่จะเกิดการสลายตัว เราจะมี $[\text{PCl}_5] = 0.50$ โมล

0.050 ลิตร = 10.0 โมลต่อลิตร สมมติให้ความเข้มข้นของคลอรีนที่สภาวะสมดุล มีค่าเท่ากับ Y ดังนั้น

$$[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = Y \text{ และ } [\text{PCl}_5] = 10.0 - Y$$

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการสำหรับค่าคงที่สมดุล, K_c จะได้

$$\frac{y^2}{10.0 - y} = 0.05$$

$$Y = 0.682 \text{ โมลต่อลิตร}$$

ถ้าปริมาตรของภาชนะเป็น 0.050 ลิตร ดังนั้น จะมีแก๊สคลอรีนถูกผลิตออกมา (0.682 โมลต่อลิตร)

(0.050 ลิตร) = 0.034 โมล

ข้อสังเกต

เนื่องจากหลักของเลอ ชาเตอริเย่ การเพิ่มความเข้มข้นจะมีผลทำให้การสลายตัวของ

PCl_5 ลดลง

6.5. การรวมค่าคงที่สมดุล

ค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยาเดี่ยวๆ สามารถนำมารวมกันทางพีชคณิต เพื่อให้ได้ค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทั้งหมด โดยมีกฎดังนี้

1. ถ้านำปฏิกิริยาเดี่ยวๆ มารวมกัน ค่าคงที่รวมจะเป็นผลคูณของค่าคงที่ของแต่ละปฏิกิริยาเดี่ยวๆ
2. ถ้าเขียนปฏิกิริยากลับทิศทาง ค่าคงที่สมดุลใหม่จะเป็นส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลเดิม
3. ถ้าเพิ่มปฏิกิริยาเป็น 2 เท่า ค่าคงที่สมดุลจะต้องนำมายกกำลังสอง
 ถ้าเพิ่มปฏิกิริยาเป็น 3 เท่า ค่าคงที่สมดุลจะต้องนำมายกกำลังสาม
 ถ้าเพิ่มปฏิกิริยาเป็น 4 เท่า ค่าคงที่สมดุลจะต้องนำมายกกำลังสี่
 ถาลดปฏิกิริยาเป็น 1/2 เท่า ค่าคงที่สมดุลจะต้องนำมาถอดรากที่สอง

ตัวอย่างที่ 6.7

ค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวของกรดไฮโดรฟลูออริก (HF)



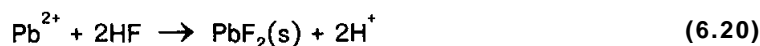
คือ 6.76×10^{-4}

และค่าคงที่สมดุล (ผลคูณการละลาย) ของเลดฟลูออไรด์ (PbF_2)



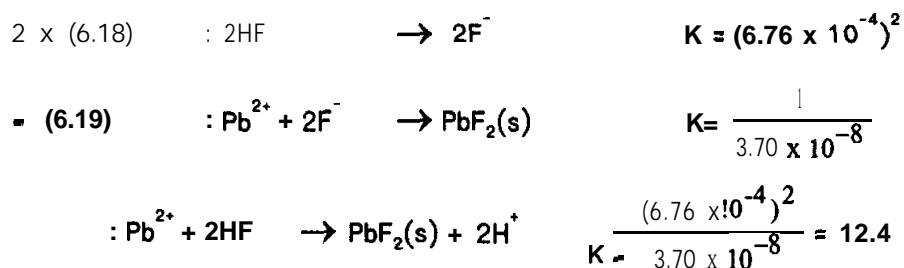
คือ 3.70×10^{-8}

จงหาค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยา



วิธีทำ

ปฏิกิริยา (6.20) ได้จาก 2 x ปฏิกิริยา (6.18) + ปฏิกิริยาผั้กลับของ (6.19)



6.6. การกระจายที่สภาวะสมดุลระหว่างตัวทำละลาย 2 ชนิด ซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน

(Distribution Equilibria Between Immiscible Solvents)

รูปแบบที่ง่ายของสมดุลคือการกระจายของสาร ตัวอย่างเช่น Br_2 ระหว่างของเหลว 2 ชนิดซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน เช่น H_2O กับ CCl_4 ในกรณีนี้ ค่าคงที่สมดุล, K_D เรียกว่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว และกำหนดว่าเป็นความสัมพันธ์ดังนี้

$$K = \frac{[\text{Br}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{Br}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.21)$$

ในกรณีที่เกิดการแตกตัว, รวมตัว หรือ การเกิดพอลิเมอร์ หรือ การเกิดสารเชิงซ้อน ของตัวถูกละลายเกิดขึ้น ค่าคงที่สมดุล, D ซึ่งหมายถึง อัตราส่วนการกระจาย และแสดงโดยความสัมพันธ์

$$D = \frac{\text{ความเข้มข้นของตัวถูกละลายทุกรูปแบบในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์}}{\text{ความเข้มข้นของตัวถูกละลายทุกรูปแบบในชั้นเอควียส}} \quad (6.22)$$

หลักของการกระจายถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในเคมีวิเคราะห์ระหว่างการสกัดสารต่างๆ โดยมากเพื่อเพิ่มความไว หรือความจำเพาะเจาะจงของการทดสอบเฉพาะ

ตัวอย่างที่ 6.8

สารละลายเอเควียของสาร A จำนวน 40 มิลลิลิตร ทำการเขย่ากับตัวทำละลายอินทรีย์ จำนวน 40 มิลลิลิตร ซึ่งใช้ในการสกัด 1 ครั้ง หรือ การสกัด 2 ครั้งๆ ละ 20 มิลลิลิตร หรือ การสกัด 4 ครั้งๆ ละ 10 มิลลิลิตร จงแสดงปริมาณของสาร A ที่ไม่ถูกสกัดในแต่ละกรณี ถ้าสัมประสิทธิ์การกระจายมีค่าเท่ากับ

$$(a) 1.00 \quad (b) 10.0 \quad \text{และ} \quad (c) = 100$$

สมมติว่าค่าแอกติวิตี มีค่าเท่ากับความเข้มข้น

วิธีทำ

สมมติให้

w_0 คือ น้ำหนักเริ่มต้นของสาร A

V_w คือ ปริมาตรของสารละลายเอเควียส

w_1 คือ น้ำหนักของสาร A ที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลายเอเควียสหลังการสกัด

V_0 คือ ปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์

K_D คือ สัมประสิทธิ์การกระจายตัว

เราจะได้

$$K_D = \frac{[A_0]}{[A_w]} = \frac{\frac{w_0 - w_1}{V_0}}{\frac{w_1}{V_w}} = \frac{(w_0 - w_1)V_w}{V_0 w_1} \quad (6.23)$$

หรือ

$$K_D V_0 w_1 + w_1 V_w = w_0 V_w \quad (6.24)$$

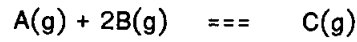
หรือ

$$w_1 = \left(\frac{V_w}{V_0 K_D + V_w} \right) w_0 \quad (6.25)$$

ในทำนองเดียวกัน เราจะได้

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

6.1. ปฏิกิริยาเคมีระหว่าง A และ B สามารถแทนด้วยสมการ



อัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยาซึ่งถูกวัดที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ A และ B ที่อุณหภูมิคงที่และได้ผลดังนี้

การทดลองที่	ความเข้มข้นเริ่มต้น, M		อัตราของปฏิกิริยาเริ่มต้น M.min ⁻¹
	A	B	
1	0.25	0.25	4.0 x 10 ⁻⁴
2	0.25	0.50	1.6 x 10 ⁻³
3	0.50	0.50	3.2 x 10 ⁻³

(1) จงหากฎของอัตราและอันดับของปฏิกิริยา

(2) ถ้าหากความเข้มข้นเริ่มต้นของ A คือ 2.0 M และของ B คือ 1.0 M ค่าต่อไปนี้อาจมีความเป็นไปได้สูงสุดสำหรับอัตราปฏิกิริยาเริ่มต้น

1. 6.4 x 10⁻³

2. 3.2 x 10⁻³

3. 1.6 x 10⁻³

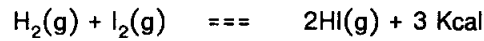
4. 4.0 x 10⁻⁴

ตอบ (1) 3 (2) 4

6.2. ในการทดลองโดยการผสม CH₃COOH จำนวน 1 โมลกับ C₂H₅OH 1 โมลที่มีเอสเทอร์ 2/3 โมลและน้ำ 2/3 โมลที่สภาวะสมดุล ถ้าหากว่าเติม C₂H₅OH 1 โมลลงไปในช่วงผสมอีก องค์กรประกอบต่าง ๆ ในของผสมจะเป็นอย่างไรที่สภาวะสมดุลใหม่

ตอบ $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.155 \text{ mol}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.155 \text{ mol}$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = 0.845 \text{ mol}$, $\text{H}_2\text{O} = 0.845 \text{ mol}$

6.3. ปัจจัยต่าง ๆ แต่ละข้อต่อไปนี้จะไปเปลี่ยนตำแหน่งสมดุลของปฏิกิริยาได้อย่างไร



ก) การเพิ่มความดัน

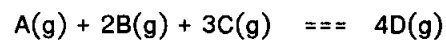
ข) เพิ่มจำนวนโมเลกุลของไฮโดรเจนเป็น 2 เท่า

ค) ลดอุณหภูมิ

ง) เพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา

ตอบ ก) ไม่มีผล ข) สมดุลย้ายไปทางขวา ค) สมดุลย้ายไปทางขวา ง) ไม่มีผล

6.4. สาร A, B และ C เกิดปฏิกิริยากันที่ 150°C ในภาชนะปิดขนาด 10 ลิตร ดังสมการต่อไปนี้



ที่สภาวะสมดุล ในภาชนะปิดมีสาร A= 2.0 โมล, B=4.0 โมล, C=8.0 โมล และ D= 8.0 โมล

ถามว่าจำนวนโมลของสาร D จะเป็นเท่าไรในภาชนะปิดนี้ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน ถ้าหากว่าที่

สภาวะสมดุลมีสาร A, B, C ชนิดละ 4.0 โมล

ตอบ 7.0 mol

6.5. ข้อมูลต่าง ๆ ต่อไปนี้ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง A, B , และ C

การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้น, M			อัตราเร็ว $\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$
	A	B	C	
1	0.20	0.20	0.20	4.8×10^{-4}
2	0.60	0.40	0.20	5.76×10^{-3}
3	0.60	0.20	0.20	1.44×10^{-3}
4	0.60	0.40	0.40	1.152×10^{-2}

จงหากฎของอัตรา, อันดับของปฏิกิริยา และค่าของค่าคงที่ของอัตรา (k)

ตอบ กฎของอัตรา, $v = k[\text{A}][\text{B}]^2[\text{C}]$, อันดับของปฏิกิริยา = 4,

และค่าของค่าคงที่ของอัตรา (k) = $0.30 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

- 6.6. ตัวอย่างชนิดหนึ่งประกอบด้วยแก๊ส Br_2 จำนวน 0.50 โมลในขวดปิดขนาด 5.0 ลิตรและให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ 1480°C ภายใต้เงื่อนไขเหล่านี้ พบว่าตัวอย่างมีการแตกตัว 3.0 % จงคำนวณค่าคงที่สมดุล

ตอบ 3.7×10^{-4}

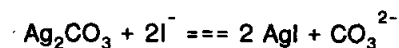
- 6.7. ถามว่าจะต้องทำการสกัดกี่ครั้ง เพื่อที่จะแยกออกสาร A ออกจากสารละลายเอเคเวียสตัวอย่างจำนวน 10.0 mL ได้ 99.9 % ถ้าหากว่าในการสกัดแต่ละครั้งนั้นใช้ CCl_4 จำนวน 5.00 mL และค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว คือ 10.0

ตอบ 4

- 6.6. Phenacetin ซึ่งเป็นองค์ประกอบตัวหนึ่งของยาแก้ปวดโดยทั่วไป (มี Aspirin, Phenacetin และ Caffeine) และเป็นองค์ประกอบที่ละลายในน้ำได้น้อยกว่าองค์ประกอบทั้งสอง ถามว่าค่าอัตราส่วนการกระจาย (D) จะมีค่าได้น้อยที่สุดเท่าไร สำหรับการสกัดแยกเอา phenacetin ด้วยคลอโรฟอร์มออกจากสารละลายเอเคเวียสจำนวน 4 ครั้งติดต่อกันซึ่งมี phenacetin 99.9 % ในยาแก้ปวด 1 เม็ดซึ่งละลายในน้ำ 50.0 mL

ตอบ 23.1

- 6.9. จงคำนวณค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



ตอบ 1.1×10^{21}

- 6.10. สารละลายชนิดหนึ่ง เตรียมสารละลาย NaHSO_4 0.200 mol ในน้ำ แล้วเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1.00L ถ้าค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวของ HSO_4^- มีค่าเท่ากับ 1.02×10^{-2} จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน

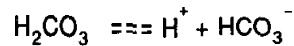
ตอบ $4.51 \times 10^{-2} \text{ M}$

- 6.11. สารละลายกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้น 0.100 M พบว่ามีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน

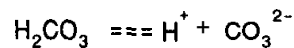
1.32×10^{-3} จงคำนวณค่าคงที่สมดุลของกรดนี้

ตอบ 1.76×10^{-5}

16.12. ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดคาร์บอนิก มีค่าเท่ากับ $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$



ค่าคงที่ในการแตกตัวครั้งที่ 2 ควรจะมีค่าประมาณเท่าใด



ตอบ $K_2 = 4.8 \times 10^{-11}$

16.13. ในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยกรดคาร์บอนิก ($\text{H}_2\text{CO}_3 = 0.034 \text{ M}$) ถ้าวางว่า $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ มากกว่า หรือเท่ากับ หรือน้อยกว่า $[\text{CO}_3^{2-}]$ ในสารละลาย ($K_1 = 4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ และ $K_2 = 4.8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$)

ตอบ $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ เนื่องจาก K_2 มีค่าน้อยมากๆ ดังนั้นจะมี $[\text{HCO}_3^-]$ น้อย

16.14. ใช้สารละลาย 1 ลิตร ที่มี CN^- ไอออนเข้มข้น 1.00 M และ Cu^+ ไอออนเข้มข้น 0.010 M ถ้าวางว่าในสารละลายขณะนี้จะมีความเข้มข้นสุดท้ายของ Cu^+ ไอออนประมาณ 0.010 M หรือไม่เพราะเหตุใด

$$(K_a \text{ ของ } \text{CuCN}_2) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

ตอบ $[\text{Cu}^+]$ จะมีค่าน้อยกว่า 0.010 M มากๆ เพราะ K_a มีค่าน้อยมากๆ

16.15. เมื่อเติมของแข็ง AgCl ลงในสารละลาย NH_4OH เข้มข้น 0.1 M จำนวน 1 L

$$K_a \text{ ของ } \text{Ag}(\text{NO}_3)_2^+ = 6 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$K_{sp} \text{ ของ } \text{AgCl} = 2.8 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

ถ้าปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลง ผลคูณของ $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ มีค่าเท่าใดและ $[\text{Ag}^+]_{\text{สุดท้าย}} = [\text{Cl}^-]$ หรือไม่

ตอบ $2.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$, $[\text{Ag}^+] \ll [\text{Cl}^-]$
