

تعادل شیمیایی



گاهی در طبیعت با چشم اندازهایی روبه رو می شوید که به ظاهر ایستا ولی در باطن پویا هستند.

گاز شهری که به طور
عمده از گاز متان تشکیل
شده است در بخاری ها و
اجاق ها با گاز اکسیژن
ترکیب می شود و ضمن
تولید گاز کربن دی اکسید و
بخار آب، گرما آزاد می کند.
آیا می توان این واکنش را در
جهت برگشت یعنی تبدیل
کربن دی اکسید و آب به
هیدرو کربنی چون متان
انجام داد؟ شیمی دان ها به
واکنش هایی که نمی توانند
در جهت برگشت پیش روند،
واکنش های برگشت ناپذیر
می گویند.

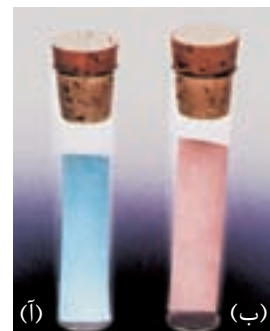
بی تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می برید اما آیا تا به حال به آن
چه دیده اید، اندیشیده اید؟ برای نمونه، آیا از خود پرسیده اید که چرا علی رغم وجود جریان
آب رودخانه حجم آب درون حوضچه های آبی ثابت باقی می ماند؟ این ثبات را چگونه می توان
توجیه کرد؟

واکنش های شیمیایی بسیاری نیز در طبیعت روی می دهند که در کنار مسیر رفت
(حرکت از واکنش دهنده ها به فراورده ها) مسیر دیگری نیز طی می شود و آن تبدیل فراورده ها
به واکنش دهنده ها است. چنین واکنش هایی را برگشت پذیر می گویند. آشنایی با واکنش های
برگشت پذیر، مبنای درک عنوان این بخش یعنی تعادل شیمیایی است. تعادل شیمیایی

چیست؟ و واکنش‌های تعادلی چه نوع واکنش‌هایی هستند؟ چه ویژگی‌هایی دارند؟ و کاربردهای آن‌ها در زندگی و صنعت چیست؟ همگی پرسش‌هایی هستند که در این بخش به آن‌ها پاسخ می‌دهیم.

مفهوم برگشت پذیری

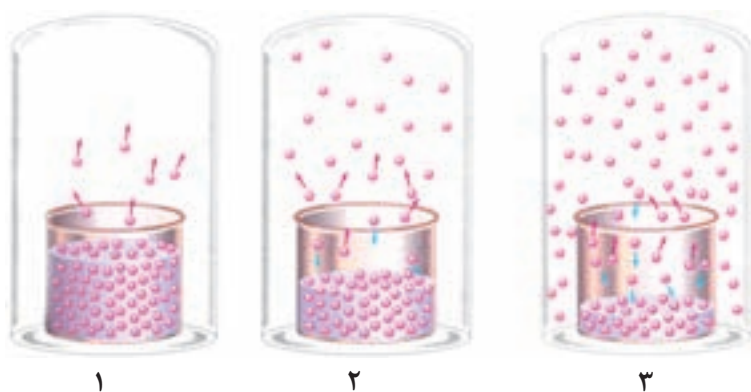
در سال‌های پیش، با نمک‌های آبپوشیده آشنا شدید. می‌دانید که در این نمک‌ها، تعداد معینی مولکول آب در ساختار بلور جای گرفته است. یکی از نمک‌های آبپوشیده، کبالت (II) کلرید ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) است. این ترکیب صورتی رنگ بر اثر گرم شدن و از دست دادن مولکول‌های آب، آبی رنگ می‌شود. اگر این نمک آبی رنگ در هوای مرطوب قرار بگیرد، چه اتفاقی خواهد افتاد؟ آیا واکنش آب‌گیری از کبالت (II) کلرید ۶ آبه، برگشت پذیر است؟



کاغذ آغشته به محلول کبالت (II) کلرید ۶ آبه را پس از خشک کردن در دو لوله‌ی آزمایش قرار داده‌اند. در کدام لوله‌ی آزمایش رطوبت وجود دارد؟

فکر کنید

شکل‌های زیر، بخار شدن آب در دمای ثابت در ظرفی سربسته را نشان می‌دهد. با دقت به این شکل‌ها نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



آ. در کدام شکل، تنها تبخیر انجام می‌شود؟

ب. در کدام شکل، سرعت میعان آهسته‌تر از سرعت تبخیر است؟

پ. در کدام شکل، سرعت تبخیر با سرعت میعان برابر شده است؟

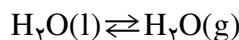
ت. آیا برای برابر شدن سرعت تبخیر و میعان، وجود درپوش شیشه‌ای الزامی است؟ چرا؟

ث. در کدام شکل، فشار بخار آب به مقدار ثابتی رسیده است؟

ج. آیا ثابت ماندن فشار بخار آب به معنای توقف تبخیر و میعان است؟

تبادل های شیمیایی

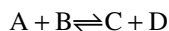
با بررسی شکل های فکر کنید صفحه ی پیش پی بردیم که تبخیر یک مایع در محفظه ی بسته پس از مدتی به وضعیت ویژه ای می رسد؛ وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میعان برابر می شود. در این حالت، می گوییم که میان مایع و بخار آن **تبادل** برقرار شده است. تبادل میان یک مایع با بخار آن نمونه ای از **تبادل فیزیکی** است.



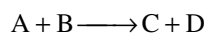
تغییرهایی که در این گونه تبادل ها رخ می دهند، تغییرهای فیزیکی هستند. چنین رفتاری در واکنش های شیمیایی برگشت پذیر نیز مشاهده می شود.

یکی از واکنش های شیمیایی برگشت پذیر مهم، واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید است.

در تبادل شیمیایی



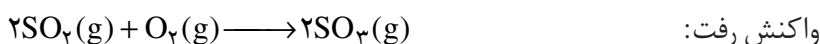
به واکنش



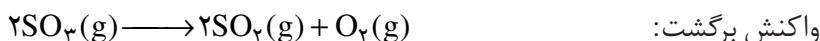
واکنش **رفت** و به واکنش



واکنش **برگشت** می گویند.



این واکنش برگشت پذیر است، بنابراین واکنش برگشت آن نیز انجام می شود.

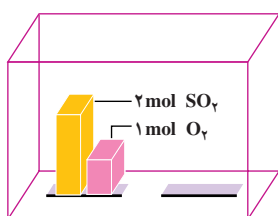


اکنون در نظر بگیرید که در ظرف واکنش، دو مول $\text{SO}_2(\text{g})$ و یک مول $\text{O}_2(\text{g})$ با هم مخلوط شده اند. در این حالت، تنها واکنش رفت انجام می شود، شکل ۱. آ. چون در شروع واکنش، غلظت $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ زیاد است، واکنش رفت با سرعت انجام خواهد شد. برای این که واکنش برگشت انجام شود، باید دو مولکول گوگرد تری اکسید با هم برخورد کنند، اما در زمان شروع واکنش، غلظت گوگرد تری اکسید صفر است، بنابراین، سرعت واکنش برگشت صفر خواهد بود، شکل ۱. آ.

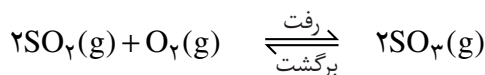
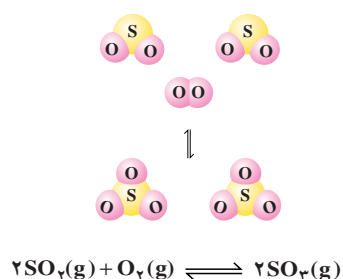
با گذشت زمان، به طور مرتب تعدادی از مولکول های واکنش دهنده (O_2 و SO_2) با هم واکنش می دهند که این موجب می شود غلظت واکنش دهنده ها به تدریج کاهش و غلظت فراورده (SO_3) به تدریج افزایش یابد. کاهش تدریجی غلظت واکنش دهنده ها منجر به کاهش تدریجی سرعت واکنش رفت و افزایش تدریجی غلظت فراورده، منجر به افزایش تدریجی سرعت واکنش برگشت می شود، شکل ۱. ب.

سرانجام، زمانی فرا می رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می شود. در این حالت، می گویند که در سامانه ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ تبادل برقرار شده است، شکل ۱. پ.

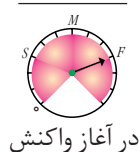
واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید مرحله ی مهم در فرایند مجاورت برای تولید صنعتی ماده ی پرارزش سولفوریک اسید (H_2SO_4) است. واکنش یاد شده در مجاور کاتالیزگر پلاتین یا وانادیم پنتوکسید، $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ ، انجام می شود. آیا می دانید که این اسید نخستین بار توسط چه کسی و چگونه تهیه شد؟ با جست و جو در شبکه ی جهانی وب پاسخ این پرسش را بیابید و نتیجه را در کلاس ارائه دهید.



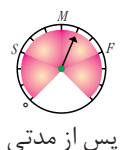
در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول های SO_2 و O_2 روی می دهد.



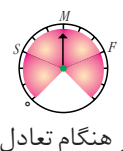
واکنش رفت



در آغاز واکنش

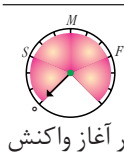


پس از مدتی

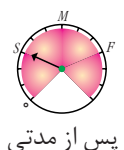


در هنگام تعادل

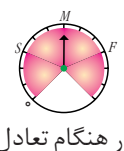
واکنش برگشت



در آغاز واکنش



پس از مدتی



در هنگام تعادل

(آ)

(ب)

(پ)

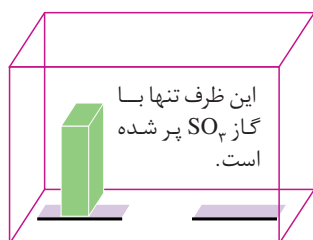
شکل ۱ بررسی سرعت واکنش تعادلی تشکیل گاز SO_3

در این مثال برای یافتن درک روشن تری از چگونگی فرارسیدن تعادل از یک دستگاه فرضی به نام «سرعت سنج» استفاده می شود. این سرعت سنج می تواند سرعت واکنش های رفت و برگشت را به صورت «صفر، آهسته (S)، متوسط (M)، یا سریع (F)» نشان دهد.

برای این که نشان دهیم میان واکنش های رفت و برگشت، تعادل برقرار شده است از نماد \rightleftharpoons (بخوانید: در تعادل با) استفاده می کنیم. در تعادل، غلظت واکنش دهنده ها و فراورده ها ثابت می شود. از این رو، چنین به نظر می رسد که واکنش «متوقف» شده است، اما چنین نیست و هم چنان واکنش های رفت و برگشت در حال انجام شدن هستند. از این رو، می گویند، تعادل پویا است. یعنی در سطح میکروسکوپی، همواره تبدیل مواد به یک دیگر در حال انجام شدن است.

در برخی از کتاب ها برای نمایش تعادل به جای نماد \rightleftharpoons از نماد \rightleftharpoons استفاده می شود.

خود را بیازمایید



۱. مطابق شکل روبه رو، در یک دمای مشخص، ظرف

واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز SO_3 بود، پس از مدتی

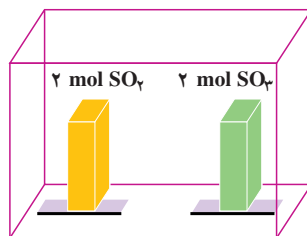
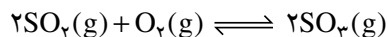
مطابق واکنش $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

تجزیه شده تعادلی شامل گازهای SO_3 ، O_2 و SO_2 در آن

برقرار می شود. چگونگی برقراری تعادل را در این سامانه با

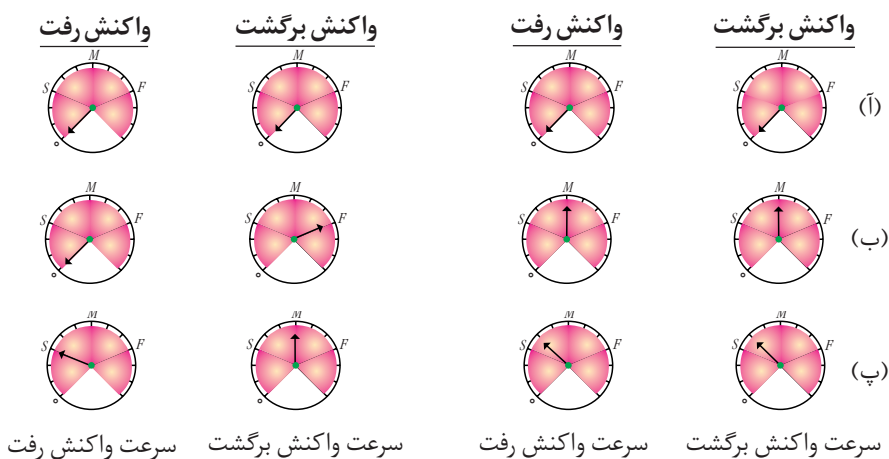
رسم شکل توضیح دهید.

۲. مطابق شکل زیر، ظرف واکنش دارای دو مول گاز SO_2 و دو مول گاز SO_3 است. کدام مجموعه از «سرعت سنج‌ها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد؟ دلیل انتخاب خود و دلیل نادرست بودن دیگر گزینه‌ها را توضیح دهید.

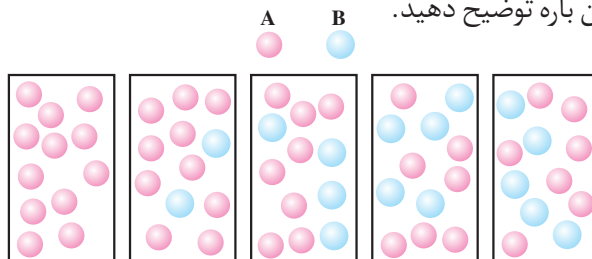


در آغاز واکنش

در هنگام تعادل



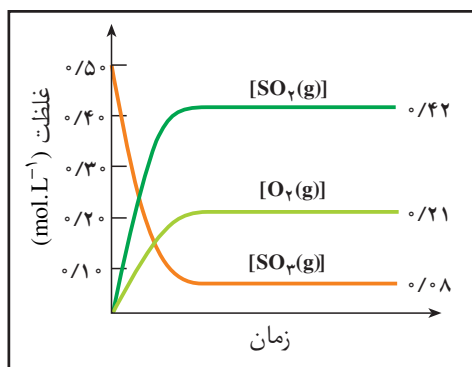
۳. شکل‌های زیر، واکنش فرضی $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g})$ را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهند. آیا با توجه به ترتیب شکل‌ها از چپ به راست، میان گونه‌های A و B تعادل برقرار شده است؟ در این باره توضیح دهید.



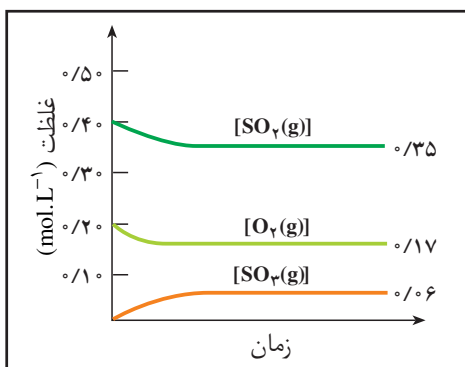
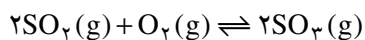
فکر کنید

دو نمودار صفحه‌ی بعد، تغییر غلظت هریک از گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش را حین برقراری تعادل میان گازهای SO_2 ، O_2 و SO_3 در دمای 1227°C نشان می‌دهد. با

دقت به این نمودارها نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



نمودار ۱



نمودار ۲

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

ب. در کدام نمودار، غلظت اولیه ی $\text{SO}_3(\text{g})$ صفر است؟

پ. آیا گونه‌ای وجود دارد که به طور کامل مصرف شده باشد؟

ت. روی دو نمودار، زمان شروع برقراری تعادل را نشان دهید.

ث. جدول زیر را کامل کنید (توجه: در ستون انتهایی، غلظت‌های تعادلی را قرار دهید).

شماره‌ی نمودار	گونه‌های شرکت کننده در واکنش	غلظت اولیه (mol. L^{-1})	غلظت تعادلی (mol. L^{-1})	$\frac{[\text{SO}_3(\text{g})]^2}{[\text{SO}_2(\text{g})]^2 [\text{O}_2(\text{g})]}$
۱	$\text{SO}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g})$			
۲	$\text{SO}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g})$			

ج. آیا می‌توانید رابطه‌ی معناداری میان غلظت‌های تعادلی واکنش دهنده‌ها و فراورده

در سامانه ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ پیشنهاد کنید؟

چ. آیا می‌توان نتیجه گرفت که برای واکنش تعادلی $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ در یک دمای

معین نسبت حاصل ضرب غلظت فراورده‌ها هریک به توان ضریب استوکیومتری، به حاصل ضرب

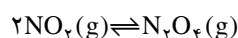
غلظت واکنش دهنده‌ها هر یک به توان ضریب استوکیومتری همواره مقدار ثابتی است؟

$$\text{مقداری ثابت} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad \text{به عبارت دیگر:}$$

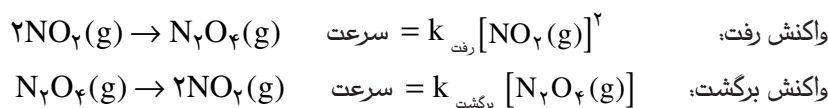
ح. اگر این رابطه، عبارت ثابت تعادل واکنش و مقدار عددی حاصل از جایگزین کردن غلظت‌های تعادلی در این عبارت ثابت تعادل باشد، آیا ثابت تعادل دارای یکا خواهد بود؟ آیا همواره یکای آن برای همه‌ی واکنش‌ها یکسان است؟

بیش‌تر بدانید

به کمک اصول سینتیک شیمیایی که در بخش اول آموخته‌اید، می‌توان ثابت تعادل یک واکنش تعادلی را به دست آورد. برای این منظور، واکنش زیر را در نظر بگیرید.



از آن‌جا که در این واکنش تعادلی واکنش‌های رفت و برگشت جزو واکنش‌های بنیادی هستند، می‌توانیم سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به صورت زیر بنویسیم:



توجه داریم که $k_{\text{رفت}}$ و $k_{\text{برگشت}}$ به ترتیب ثابت‌های سرعت واکنش‌های رفت و برگشت هستند. می‌دانیم که در هنگام تعادل، سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود.

$$\text{سرعت واکنش برگشت} = \text{سرعت واکنش رفت}$$

بنابراین، می‌توان نوشت:

$$k_{\text{رفت}} [\text{NO}_2(\text{g})]^2 = k_{\text{برگشت}} [\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]$$

این برابری را می‌توان به شکل زیر نیز نشان داد:

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}{[\text{NO}_2(\text{g})]^2} = \frac{k_{\text{رفت}}}{k_{\text{برگشت}}}$$

در یک دمای معین، $k_{\text{رفت}}$ و $k_{\text{برگشت}}$ هر دو مقدار ثابتی هستند، از این رو، نیز مقدار ثابتی است. این

مقدار ثابت، همان ثابت تعادل (K) است.

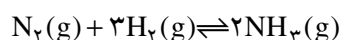
ثابت تعادل را با حرف K یا K_{eq} نشان می‌دهند.

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}{[\text{NO}_2(\text{g})]^2} = K$$

فکر کنید

واکنش تشکیل آمونیاک را در نظر بگیرید. ثابت تعادل این واکنش در دمای اتاق

$$0.1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \times 10^{-3} \text{ است.}$$



آ. عبارت ثابت تعادل را برای این واکنش بنویسید.

ب. چه رابطه‌ای میان ثابت تعادل این واکنش و ثابت تعادل واکنش زیر وجود دارد؟



پ. مقدار عددی ثابت تعادل را برای واکنش تجزیه‌ی آمونیاک به دست آورید.

تعادل‌های همگن و ناهمگن

تا این جا، تعادل‌هایی مورد بررسی قرار گرفت که تنها شامل مواد در حالت گازی بودند. اما این بدان معنی نیست که در تعادل‌ها، ماده به حالت‌های دیگر مشاهده نمی‌شود. در **تعادل همگن** همه‌ی مواد شرکت‌کننده در تعادل، در یک فاز هستند. برای نمونه، در تعادل $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ همه‌ی مواد شرکت‌کننده در تعادل، در یک فاز یعنی فاز گازی هستند. از این رو، این واکنش تعادلی جزو تعادل‌های همگن به شمار می‌رود. در **تعادل ناهمگن**، مواد شرکت‌کننده در تعادل در فازهای متفاوتی قرار دارند. برای نمونه، هرگاه کلسیم کربنات جامد در محفظه‌ی بسته‌ای گرم شود، تعادل زیر میان این ترکیب و فراورده‌های حاصل از تجزیه‌ی گرمایی آن برقرار می‌شود.



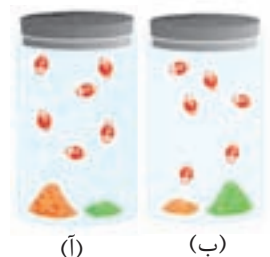
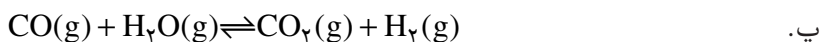
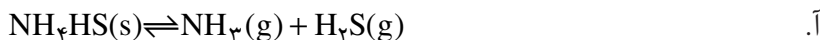
این تعادل، نمونه‌ای از یک تعادل ناهمگن سه‌فازی است. (این فازها کدامند؟) اکنون عبارت ثابت تعادل را برای تعادل یاد شده بنویسید. در هنگام نوشتن عبارت ثابت تعادل با مسأله‌ی تازه‌ای روبه‌رو می‌شوید. به طور کلی، موقع نوشتن عبارت ثابت تعادل از نوشتن غلظت مواد جامد یا مایع خالص صرف نظر می‌کنیم. از این رو، عبارت ثابت تعادل به شکل زیر نوشته می‌شود.

$$K = [\text{CO}_2(\text{g})] \quad \text{mol.L}^{-1}$$

توجه به این نکته ضروری است که اگرچه مقدار ثابت تعادل به مقدار $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ موجود بستگی ندارد اما حضور آن‌ها برای برقراری تعادل الزامی است، شکل ۲.

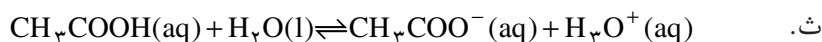
خود را بیازمایید

همگن یا ناهمگن بودن هریک از تعادل‌های زیر را مشخص کنید و سپس عبارت ثابت تعادل را برای آن‌ها بنویسید.



شکل ۲ اگر چه مقدار $\text{CaO}(\text{s})$ و $\text{CaCO}_3(\text{s})$ در حالت (آ) و (ب) متفاوت است، اما تا زمانی که دما در دو حالت یکسان باشد، فشار تعادلی $\text{CO}_2(\text{g})$ در آن‌ها برابر خواهد بود.

غلظت یک ماده‌ی جامد یا مایع خالص، از تقسیم چگالی ماده بر جرم مولی آن به دست می‌آید. چگالی 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.



محاسبه‌ی ثابت تعادل

پیش از این دیدید که با قرار دادن غلظت‌های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، می‌توان

K را به دست آورد. برای نمونه، اگر پس از برقراری تعادل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ در دمای $50^\circ C$ ، غلظت $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ به ترتیب برابر 0.11 ، 0.42 و 0.6 مول بر لیتر باشد، ثابت تعادل برابر $0.27 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$ خواهد شد، زیرا:

$$K = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(0.11 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2}{(0.6 \text{ mol} \cdot L^{-1})(0.42 \text{ mol} \cdot L^{-1})^3} = 0.27 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$$

اما اغلب، غلظت‌های تعادلی همه‌ی گونه‌های شرکت‌کننده در تعادل در دسترس نیست. در این موارد، چنان‌چه غلظت برخی گونه‌ها معلوم باشد، می‌توان با بهره‌گیری از استوکیومتری واکنش، غلظت‌های تعادلی دیگر گونه‌ها را محاسبه کرد.

نمونه‌ی حل شده

در محفظه‌ای به حجم $1/0^\circ L$ و با دمای $25^\circ C$ و 0.3° مول $PCl_5(g)$ وارد می‌شود. پس از برقراری تعادل $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ، 0.26° مول $PCl_3(g)$ در محفظه وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

پاسخ

نخست، غلظت اولیه‌ی هر سه گاز را حساب می‌کنیم.

$$[PCl_5(g)] = \frac{0.3^\circ \text{ mol}}{1/0^\circ L} = 0.3^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [PCl_3(g)] = 0^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [Cl_2(g)] = 0^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

با توجه به اطلاعات مسأله، می‌توانیم غلظت تعادلی $PCl_3(g)$ را حساب کنیم.

$$[PCl_3(g)] = \frac{0.26^\circ \text{ mol}}{1/0^\circ L} = 0.26^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

با توجه به این داده‌ها جدول زیر را رسم می‌کنیم.



0.3°	0°	0°	غلظت اولیه
?	?	?	تغییر غلظت
?	0.26°	?	غلظت تعادلی

چون در آغاز واکنش غلظت $PCl_3(g)$ برابر صفر و در تعادل غلظت آن برابر

0.26 mol.L^{-1} است، تغییری که در غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ به وجود آمده، همان 0.26 mol.L^{-1} است. از آن جا که مطابق معادله ی واکنش، به ازای تشکیل ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ ، ۱ مول $\text{Cl}_2(\text{g})$ نیز تشکیل می شود، نتیجه می گیریم که غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ تولید شده با غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ تولید شده برابر است. آشکار است که تغییر غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ برابر 0.26 mol.L^{-1} خواهد شد. از سوی دیگر با توجه به معادله ی موازنه شده می توان گفت که برای تولید ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ باید ۱ مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ مصرف شود، از این رو، تغییر غلظت $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر 0.26 mol.L^{-1} خواهد شد. بنابراین، غلظت تعادلی $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر 0.4 mol.L^{-1} می شود.

علامت (-) نشان دهنده ی مصرف شدن و علامت (+) نشان دهنده ی تشکیل شدن ماده طی واکنش است.



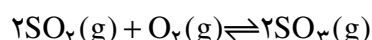
غلظت اولیه	۰	۰	۰/۳۰
تغییر غلظت	+۰/۲۶	+۰/۲۶	-۰/۲۶
غلظت تعادلی	۰/۲۶	۰/۲۶	۰/۰۴

سرانجام، با قراردادن غلظت های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، مقدار ثابت تعادل به دست می آید.

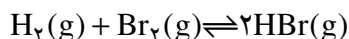
$$K = \frac{[\text{PCl}_3(\text{g})][\text{Cl}_2(\text{g})]}{[\text{PCl}_5(\text{g})]} = \frac{(0.26 \text{ mol.L}^{-1})(0.26 \text{ mol.L}^{-1})}{(0.4 \text{ mol.L}^{-1})} = 0.169 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- در محفظه ای به حجم 10 L در یک دمای معین 25°C مول $\text{SO}_2(\text{g})$ و 20°C مول O_2 باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل، 16°C مول $\text{SO}_3(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادله ی واکنش انجام شده عبارت است از:



۲- مخلوطی دارای $1/37$ گرم $\text{H}_2(\text{g})$ و $7/31$ گرم $\text{Br}_2(\text{g})$ در محفظه ای به حجم $2/0 \text{ L}$ و با دمای 427°C باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل، 57°C گرم $\text{H}_2(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادله ی واکنش انجام شده به صورت روبه رو است:



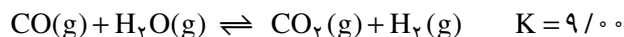
محاسبه ی غلظت های تعادلی

در قسمت قبل چگونگی محاسبه ی ثابت تعادل یک واکنش را با بهره گیری از

غلظت‌های تعادلی فراگرفتید. در این قسمت می‌خواهیم با بهره‌گیری از ثابت تعادل، غلظت‌های تعادلی را حساب کنیم.

نمونه‌ی حل شده

واکنش زیر را درنظر بگیرید:



چنان‌چه در محفظه‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای 425°C مقدار $1/00$ مول گاز کربن مونواکسید با $1/00$ مول بخار آب واکنش دهد، غلظت‌های تعادلی همه‌ی گونه‌های شرکت‌کننده در تعادل را حساب کنید.

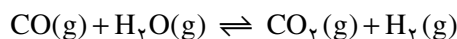
پاسخ

نخست، غلظت اولیه‌ی مواد شرکت‌کننده در واکنش را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO(g)}] = \frac{1/00 \text{ mol}}{1/00 \text{ L}} = 1/00 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{H}_2\text{O(g)}] = \frac{1/00 \text{ mol}}{1/00 \text{ L}} = 1/00 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2\text{(g)}] = 0/00 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{H}_2\text{(g)}] = 0/00 \text{ mol.L}^{-1}$$

مطابق معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش، به ازای مصرف $1/00$ مول از هر واکنش‌دهنده، $1/00$ مول از هریک از فراورده‌ها تشکیل می‌شود. از این‌رو، اگر تغییر غلظت گاز CO (و نیز بخار آب) برای رسیدن به تعادل را $-x$ درنظر بگیریم، میزان تغییر غلظت هریک از گازهای CO_2 و H_2 برای رسیدن به تعادل $+x$ خواهد شد. این اطلاعات را در جدولی وارد می‌کنیم.



$1/00$	$1/00$	0	0	غلظت اولیه
$-x$	$-x$	$+x$	$+x$	تغییر غلظت
$1/00 - x$	$1/00 - x$	x	x	غلظت تعادلی

غلظت‌های تعادلی را در عبارت ثابت تعادل قرار می‌دهیم:

$$K = \frac{[\text{CO}_2\text{(g)}][\text{H}_2\text{(g)}]}{[\text{CO(g)}][\text{H}_2\text{O(g)}]} = \frac{(x)(x)}{(1/00 - x)(1/00 - x)} = \frac{x^2}{(1/00 - x)^2} = 9/00$$

از دوطرف معادله، جذر می‌گیریم و x را به دست می‌آوریم:

$$\frac{x}{1/00 - x} = 3/00 \Rightarrow x = 0/75$$

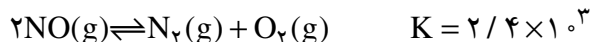
با مشخص شدن x ، غلظت‌های تعادلی را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO}_2(\text{g})] = [\text{H}_2(\text{g})] = 0.75 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}(\text{g})] = [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 1.00 - 0.75 = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید.



چنان چه در محفظه‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای 2000°C مقدار $3/00$ مول $\text{NO}(\text{g})$

وارد شود، غلظت تعادلی همه‌ی گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

۲- در دمای 15°C ، ثابت تعادل واکنش $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(\text{g})$ برابر 28°

است. اگر $103/4$ گرم IBr در محفظه‌ای به حجم $3/00 \text{ L}$ وارد شود، چند مول از هریک از

گونه‌های شرکت کننده در تعادل وجود خواهد داشت؟

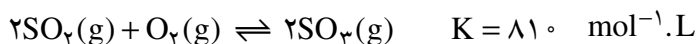
تفسیر ثابت تعادل

تا این جا با برخی از واکنش‌های تعادلی آشنا شدیم. اکنون این پرسش مطرح می‌شود

که مقدار عددی ثابت تعادل چه اطلاعاتی در اختیار ما می‌گذارد؟ بار دیگر، سامانه‌ی

$\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ را در نظر بگیرید. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش در یک دمای

مشخص برابر 81° است.

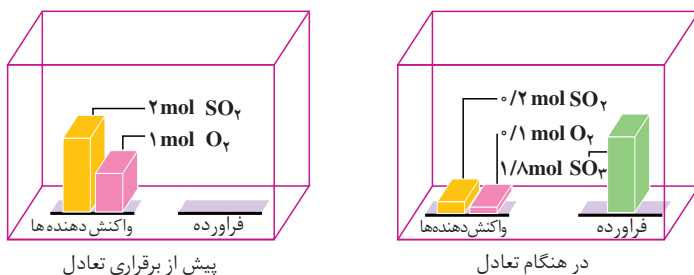


چنان چه در ظرفی به حجم $1/00 \text{ L}$ مقدار $2/00$ مول گاز گوگرد دی‌اکسید و $1/00$ مول

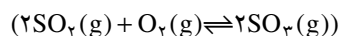
گاز اکسیژن باهم مخلوط شوند، پس از برقراری تعادل، مقدار گاز SO_3 از مقدار دو گاز دیگر

بیش تر خواهد بود. به بیان دیگر، مقدار قابل توجهی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل

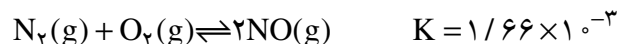
شده‌اند. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت راست یا سمت فراورده‌ها قرار دارد، شکل ۳.



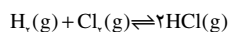
شکل ۳ برقراری تعادل در سامانه‌ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$



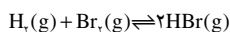
مقدار عددی ثابت تعادل برای واکنش گاز نیتروژن با گاز اکسیژن و تشکیل گاز نیتروژن مونواکسید در دمای 2027°C برابر $10^{-3} \times 1/66$ است.



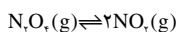
واکنش‌های متفاوت،
ثابت‌های تعادل متفاوتی
دارند. برای نمونه، به موارد
زیر توجه کنید.



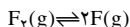
(در دمای 27°C) $K = 4/0 \times 10^{27}$



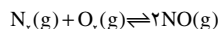
(در دمای 27°C) $K = 1/9 \times 10^{27}$



(در دمای 10°C) $K = 0/21$

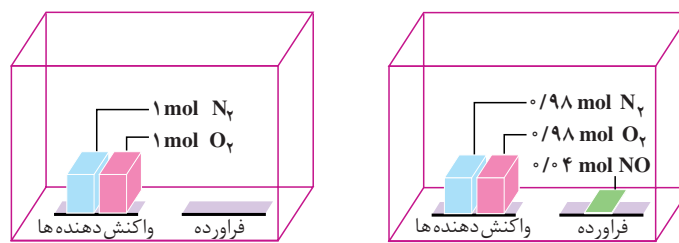


(در دمای 727°C) $K = 1/2 \times 10^{-2}$



(در دمای 25°C) $K = 1 \times 10^{-30}$

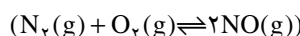
چنان چه در ظرفی به حجم $1/0^{\circ}\text{L}$ مقدار $1/0^{\circ}$ مول گاز نیتروژن و $1/0^{\circ}$ مول گاز اکسیژن مخلوط شود، پس از برقراری تعادل، مقدار ناچیزی گاز نیتروژن مونواکسید تشکیل می‌شود. به بیان دیگر، مقدار کمی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده است. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده‌ها قرار دارد، شکل ۴.



پیش از برقراری تعادل

در هنگام تعادل

شکل ۴ برقراری تعادل در سامانه $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{NO}$

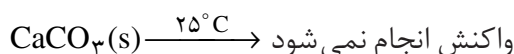


از سوی دیگر، گاهی اوقات با واکنش‌هایی روبه‌رو می‌شویم که مقدار عددی ثابت تعادل آن‌ها «بسیار بزرگ» یا «بسیار کوچک» است. برای نمونه، به واکنش گاز هیدروژن و گاز اکسیژن و تشکیل بخار آب توجه کنید:



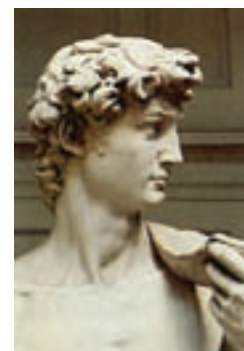
چنان چه $2/0^{\circ}$ مول گاز هیدروژن با $1/0^{\circ}$ مول گاز اکسیژن واکنش دهد، پس از برقراری تعادل، مقدار بسیار ناچیزی از آن‌ها باقی می‌ماند. در واقع، واکنش یاد شده، نمونه‌ای از واکنش‌های کامل است. واکنش‌هایی که در آن‌ها یک یا چند واکنش دهنده به طور کامل مصرف می‌شود. به طور کلی، اگر مقدار عددی ثابت تعادل واکنشی بسیار بزرگ باشد، آن واکنش تا کامل شدن یا مرز کامل شدن پیش می‌رود. در این صورت، می‌توان با بهره‌گیری از اصول استوکیومتری، محاسبه‌های کمی را برای واکنش یاد شده انجام داد.

اکنون، واکنش تجزیه‌ی سنگ آهک را در دمای 25°C مورد بررسی قرار می‌دهیم. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش ($7/80 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)، به ما می‌گوید که مقدار $\text{CO}_2(\text{g})$ در تعادل با $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ بسیار ناچیز است. در واقع، می‌توانیم بگوییم که در دمای 25°C واکنش رفت انجام نمی‌شود. به عبارت دیگر، سنگ آهک در دمای معمولی تجزیه نمی‌شود.



محاسبه‌های کمی
معرفی شده در بخش اول
کتاب شیمی (۳) با فرض
کامل بودن واکنش‌ها بیان
شده است.

قسمت عمده‌ی سنگ آهک
را $\text{CaCO}_3(\text{s})$ تشکیل
می‌دهد.



مجسمه‌ی مرم‌رین حضرت داوود (ع) که به دست میکلائل ساخته شده است، از زمان ساخت آن (۱۵۰۴ میلادی) تا به امروز تغییر محسوسی نداشته است. این خود دلیلی آشکار بر سرعت بسیار ناچیز تجزیه‌ی $\text{CaCO}_3(\text{s})$ در دمای 25°C است. سنگ‌های مرم‌ر $\text{CaCO}_3(\text{s})$ تقریباً خالص هستند.

براین نکته تأکید می‌شود، هنگامی می‌توان از عبارت ثابت تعادل استفاده کرد که واکنش برگشت‌پذیر، به تعادل رسیده باشد. اما این که چه موقع، تعادل برقرار می‌شود بستگی به سرعت واکنش‌ها دارد. برای نمونه، مقدار K برای واکنش $\text{H}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ در دمای 25°C ، بسیار بزرگ است. این حقیقت حکایت از آن دارد که واکنش تا کامل شدن پیش می‌رود. اما چون انرژی فعالسازی واکنش زیاد است، سرعت واکنش آن قدر آهسته خواهد بود که هرگز در دمای 25°C به تعادل نمی‌رسد. البته اگر مخلوط واکنش گرم شود یا به کمک جرقه آتش بگیرد یا کاتالیزگری به کار برده شود، واکنش به شکل انفجاری انجام می‌شود. شیمی‌دان‌ها می‌گویند که واکنش $\text{H}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ در 25°C از نظر ترمودینامیکی مساعد است (یعنی این که مقدار عددی ثابت تعادل آن بزرگ است) اما به طور سینتیکی کنترل می‌شود (یعنی این که سرعت بسیار کم مانع از انجام شدن آن می‌شود).

فکر کنید

۱- در شکل سمت راست، تصویر چهار احتمال متفاوت برای واکنش فرضی $A \rightarrow B$ نشان داده شده است. برای توصیف این چهار حالت عبارت‌هایی در زیر آمده است. حرف عبارت مناسب را در کنار شکل مربوط به آن قرار دهید. علت انتخاب خود را نیز توضیح دهید.

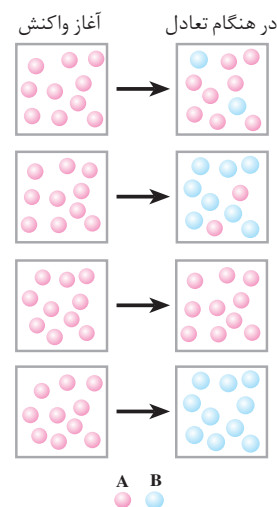
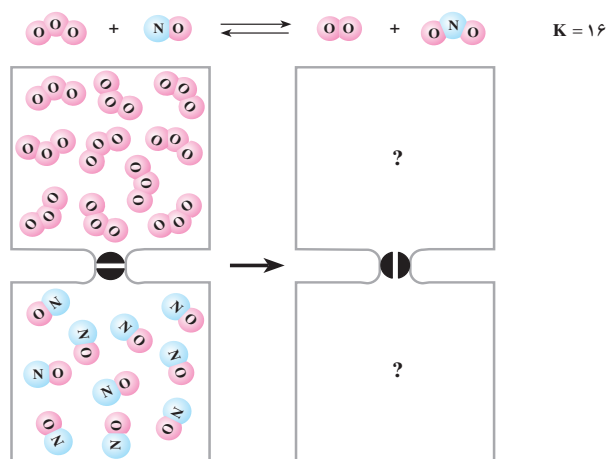
آ- تعادل در سمت چپ قرار دارد.

ب- تعادل در سمت راست قرار دارد.

پ- واکنش انجام نشده است.

ت- واکنش تا کامل شدن پیش رفته است.

۲- در هر یک از دو محفظه‌ی زیر، گازی محبوس شده است که در صورت مخلوط شدن در دمای معین مطابق شکل زیر با هم واکنش می‌دهند.

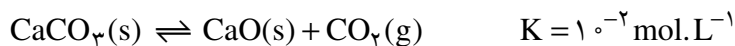


تصویر مخلوط را پس از برقراری تعادل رسم کنید.

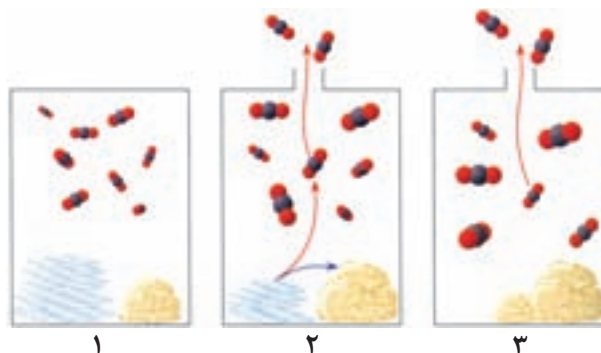
توجه: حجم هر محفظه را یک لیتر و هر ذره را هم ارز 1 mol در نظر بگیرید.

۳- در صنعت، از گرما دادن به کلسیم کربنات جامد در کوره‌ای با دمای حدود

827°C ، کلسیم اکسید جامد را به دست می‌آورند.



با دقت به شکل‌های زیر نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



آ. در کدام شکل، این تعادل برقرار شده است؟

ب. در کدام شکل، تعادل در حال جابه‌جا شدن به سمت تولید کلسیم اکسید است؟

پ. در کدام شکل، واکنش کامل شده است؟

ت. با توجه به این شکل‌ها، چه روشی برای کامل کردن واکنش‌های تعادلی پیشنهاد

می‌کنید؟

پیش‌بینی جهت پیشرفت واکنش

فرض کنید که $2/00$ مول $\text{H}_2(\text{g})$ ، $1/00$ مول $\text{N}_2(\text{g})$ و $2/00$ مول $\text{NH}_3(\text{g})$ در

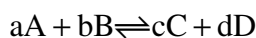
محفظه‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای 500°C باهم مخلوط شود. به نظر شما برای برقراری

تعادل، $\text{N}_2(\text{g})$ با $\text{H}_2(\text{g})$ واکنش می‌دهد و $\text{NH}_3(\text{g})$ را تولید می‌کند، یا این که $\text{NH}_3(\text{g})$

تجزیه می‌شود و بر اثر آن $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2(\text{g})$ تشکیل می‌شود؟ وقتی غلظت واکنش دهنده‌ها و

فرآورده‌ها در عبارت ثابت تعادل قرار می‌گیرد، آن چه به دست می‌آید، **خارج قسمت واکنش**

نام دارد. خارج قسمت واکنش با نماد Q نشان داده می‌شود. برای واکنش کلی زیر، داریم:



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

از مقایسه‌ی Q و K درمی‌یابیم که خارج قسمت واکنش از نظر ظاهری مانند عبارت

ثابت تعادل است، با این تفاوت که لازم نیست در خارج قسمت واکنش، غلظت‌های تعادلی

قرار داده شود. در واقع، در صورتی که غلظت‌های تعادلی در خارج قسمت واکنش قرار بگیرد، مقدار Q و K یکی می‌شود ($Q = K$). به بیان دیگر، K حالت ویژه‌ای از Q است. چنانچه غلظت‌های مولار $H_2(g)$ ، $N_2(g)$ و $NH_3(g)$ را در عبارت ثابت تعادل قرار دهیم، به عدد $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot 5$ می‌رسیم، زیرا:

$$\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(2/5 \cdot mol \cdot L^{-1})^2}{(1/5 \cdot mol \cdot L^{-1})(2/5 \cdot mol \cdot L^{-1})^3} = 5 \cdot mol^{-2} \cdot L^2$$

ثابت تعادل برای واکنش تعادلی $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ در دمای $50^\circ C$

برابر $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot 5$ است. بنابراین، خارج قسمت $\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3}$ باید از 5 به

27 تغییر یابد تا سامانه به تعادل برسد. این تغییر در صورتی رخ می‌دهد که $[NH_3(g)]$ کاهش و $[N_2(g)]$ و $[H_2(g)]$ افزایش یابد. از این رو، واکنش با تجزیه‌ی $NH_3(g)$ و تشکیل $N_2(g)$ و $H_2(g)$ به سمت تعادل پیش خواهد رفت. به این معنی که واکنش از راست به چپ پیش روی خواهد کرد.

خارج قسمت واکنش، معیاری برای تعیین جهت پیشرفت واکنش است. وقتی مخلوط واکنش، تنها دارای واکنش دهنده‌هاست، صورت خارج قسمت واکنش برابر صفر می‌شود. از این رو، $Q = 0$. به تدریج که واکنش پیش می‌رود، غلظت فراورده‌ها افزایش و غلظت واکنش دهنده‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار Q زیاد خواهد شد. در لحظه‌ای که همه‌ی واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها تبدیل می‌شود (واکنش کامل است) مقدار Q بی‌نهایت خواهد شد. (چرا؟)

در شرایطی که Q کم‌تر از K است، تعادل در صورتی برقرار می‌شود که واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیش‌تری روی دهد تا سرانجام Q با K برابر شود.

فکر کنید

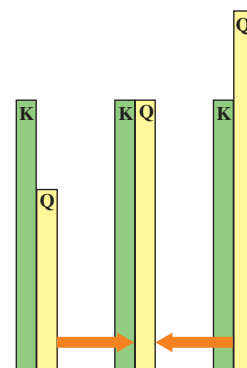
برای یک واکنش تعادلی اگر مقدار Q بیش‌تر از K باشد، لازمه‌ی برقراری تعادل وقوع چه تغییری در میزان انجام شدن واکنش‌های رفت یا برگشت است؟

نمونه‌ی حل شده

در دمای $427^\circ C$ ، ثابت تعادل واکنش زیر برابر 54 است:



چنانچه غلظت $HI(g)$ ، $H_2(g)$ و $I_2(g)$ به ترتیب برابر $0/5$ ، $3/0$ و $3/5$ مولار



مقایسه‌ی مقدار Q و K و تعیین جهت پیش‌روی یا جابه‌جایی واکنش تعادلی

باشد، آیا این مخلوط گازی در تعادل خواهد بود؟ اگر پاسخ منفی است، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

پاسخ

برای این که مشخص کنیم این مخلوط گازی در تعادل است یا خیر، مقدار Q را حساب می‌کنیم.

$$Q = \frac{[H_2(g)][I_2(g)]}{[HI(g)]^2} = \frac{(3/0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})(3/5 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})}{(0/5 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = 42$$

با مقایسه‌ی مقدار Q (۴۲) و مقدار K (۵۴) متوجه می‌شویم که Q کم‌تر از K است. بنابراین، مخلوط گازی در تعادل نیست. برای برقراری تعادل، باید واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیش‌تری انجام شود؛ به این معنا که، $HI(g)$ باید به $H_2(g)$ و $I_2(g)$ تجزیه شود.

خود را بیازمایید

در دمای 100°C ثابت تعادل واکنش $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ 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.

آ. $[SO_2(g)] = 1/0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[O_2(g)] = 2/0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[SO_3(g)] = 3/0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

ب. $[SO_2(g)] = 2/0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[O_2(g)] = 2/5 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[SO_3(g)] = 5/0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

پ. $[SO_2(g)] = 1/0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[O_2(g)] = 0/1 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[SO_3(g)] = 0/6 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

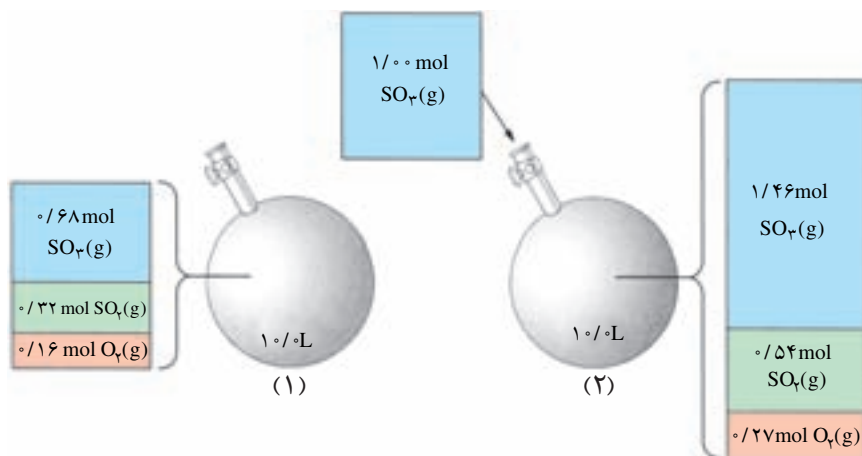
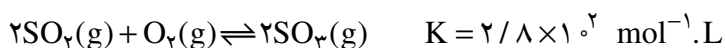
عوامل مؤثر بر تعادل

پی بردیم که با برقراری تعادل، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت باهم برابر و غلظت مواد شرکت‌کننده در تعادل ثابت می‌شود. این برابری سرعت‌ها و ثابت شدن غلظت، تا زمانی که عاملی مزاحم تعادل نشود، پابرجا می‌ماند. عواملی چون تغییر غلظت، تغییر فشار و تغییر دما می‌توانند موجب برهم زدن تعادل شوند.

فکر کنید

در ظرفی به حجم ثابت $1/0 \text{ L}$ و در دمای 727°C تعادل صفحه‌ی بعد برقرار است. به

شکل زیر نگاه کنید.



پس از بررسی دقیق شکل یاد شده به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.
آ. جدول زیر را کامل کنید.

$[\text{SO}_2(\text{g})]$	$[\text{O}_2(\text{g})]$	$[\text{SO}_3(\text{g})]$	
			غلظت های تعادلی در حالت (۱)
			غلظت های تعادلی در حالت (۲)

ب. غلظت کدام گونه (ها) افزایش یافته است؟

پ. افزایش غلظت کدام یک از گونه ها از آن چه انتظار می رود، کم تر است؟ از این

موضوع، چه نتیجه ای می گیرید؟

ت. بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_2(\text{g})$ ، تعادل به چه سمتی جابه جا شده است؟ آیا

این جابه جایی بر ثابت تعادل اثر می گذارد؟

ث. سرعت واکنش های رفت و برگشت ضمن افزودن $\text{SO}_2(\text{g})$ چه تغییری خواهد

کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت واکنش های رفت و برگشت چگونه خواهد شد؟

ج. بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_2(\text{g})$ ، خارج قسمت واکنش (Q) چه تغییری خواهد کرد؟

با توجه به این تغییر، جهت جابه جایی تعادل را مشخص کنید.

همان طور که ملاحظه می کنیم، تعادل در برابر تغییر غلظت از خود عکس العمل

نشان می دهد. به این ترتیب چنان چه عاملی موجب برهم زدن حالت تعادلی یک سامانه

شود، سامانه در جهتی جابه جا می شود که با عامل مزاحم مقابله کرده، تا آن جا که امکان



هنری لویی لوشاتلیه
(۱۸۵۰-۱۹۳۶)

شیمی فیزیک دان و
مهندس فرانسوی. وی در
سال ۱۸۸۴ یکی از
مهم ترین مفاهیم در مبحث
تعداد های شیمیایی را
مطرح کرد. او علاقه ی
زیادی به ارتباط علم و
صنعت داشت.

دارد اثر آن را برطرف کند. بدین ترتیب در سامانه ی یاد شده یک تعادل جدید برقرار می شود.
این توجیه را نخستین بار لوشاتلیه شیمی دان فرانسوی بیان کرد. بیانی که امروزه
اصل لوشاتلیه گفته می شود.

نمونه ی حل شده

تعداد $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ در ظرفی با حجم ثابت و در دمای $727^\circ C$
برقرار شده است. اثر هریک از تغییرهای زیر را بر تعداد یاد شده مشخص کنید.
آ. افزودن مقداری گاز اکسیژن
ب. خارج کردن مقداری گاز گوگرد دی اکسید

پاسخ

آ. به طور کلی، افزودن یک ماده، تعادل را در جهت مصرف آن جابه جا می کند. در
این حالت، تعادل با جابه جا شدن به راست، می تواند مقداری از $O_2(g)$ را مصرف کند.
بنابراین، تعادل به راست جابه جا می شود.
ب. به طور کلی، خارج کردن یک ماده، تعادل را در جهت تولید آن جابه جا می کند.
در این حالت، تعادل با جابه جا شدن به چپ، می تواند مقداری از کمبود $SO_2(g)$ را جبران
کند. بنابراین، تعادل به چپ جابه جا می شود.

خود را بیازمایید

اثر هریک از تغییرهای زیر را بر تعداد $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ مشخص
کنید. این واکنش در ظرفی به حجم ثابت روی می دهد.

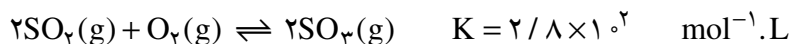
آ. افزودن $N_2(g)$ ب. خارج کردن $NH_3(g)$ پ. خارج کردن $H_2(g)$

اثر تغییر فشار

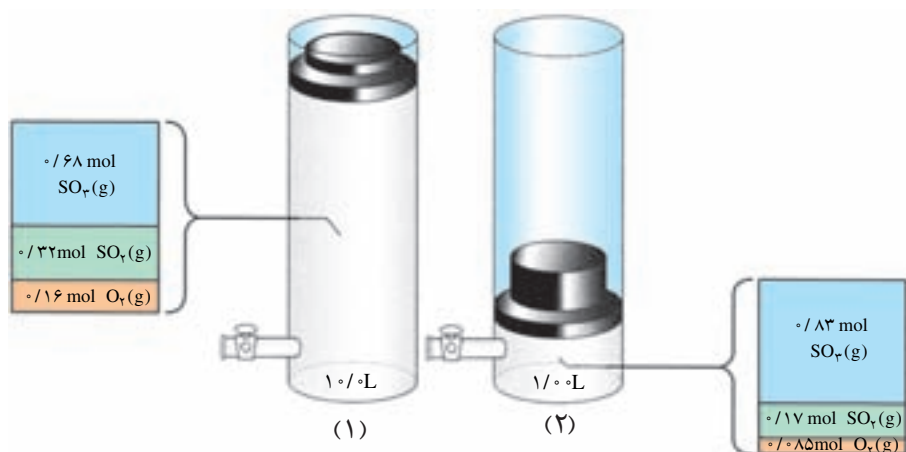
یکی از روش هایی که می توان به کمک آن فشار یک سامانه ی گازی در حال تعادل را
در دمای ثابت تغییر داد، تغییر حجم سامانه است. برای نمونه، با تغییر حجم یک سیلندر
می توان فشار آن را تغییر داد. آشکار است که با کاهش حجم، فشار زیاد و با افزایش حجم،
فشار کم می شود.

فکر کنید

۱- تشکیل $SO_3(g)$ از واکنش $SO_2(g)$ و $O_2(g)$ را در دمای $727^\circ C$ در نظر بگیرید:



مطابق شکل زیر، بر اثر افزایش فشار، حجم نهایی به یک دهم حجم اولیه کاهش یافته، تعادل تازه‌ای برقرار شده است. پس از بررسی دقیق شکل، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



آ. پس از برقراری تعادل جدید، تعداد مول کدام یک از گونه‌های تعادلی زیاد و کدام یک کم شده است؟

ب. بر اثر افزایش فشار، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ چرا؟

پ. مقدار ثابت تعادل را در حالت (۱) و (۲) به دست آورید و باهم مقایسه کنید. از این

مقایسه به چه نتیجه‌ای می‌رسید؟

۲- آیا انتظار دارید که تغییر حجم بر تعادل $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ اثری بگذارد؟

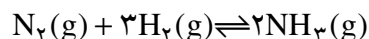
چرا؟

نمونه‌ی حل شده

در دمای ثابت مخلوط تعادلی $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ از یک ظرف ۱/۰۰

لیتری به یک ظرف ۲/۰۰ لیتری منتقل می‌شود. بر اثر این انتقال، تعادل زیر به چه سمتی

جابه‌جا می‌شود؟ توضیح دهید.



پاسخ

وقتی مخلوط گازها به ظرف بزرگ‌تری منتقل شود، فشار کاهش می‌یابد. در نتیجه،

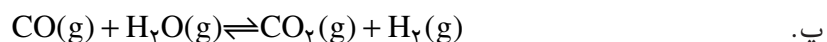
تعادل برای جبران کاهش فشار به سمت تعداد مول گاز بیش‌تر جابه‌جا می‌شود. در واقع

مقداری از $NH_3(g)$ به $N_2(g)$ و $H_2(g)$ تجزیه می‌شود. به بیان دیگر، تعادل به سمت چپ

جابه‌جا خواهد شد.

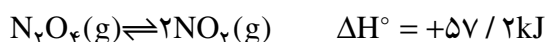
خود را بیازمایید

در کدام یک از واکنش‌های تعادلی زیر، کاهش حجم موجب جابه‌جایی تعادل به سمت فراورده (ها) می‌شود؟ چرا؟



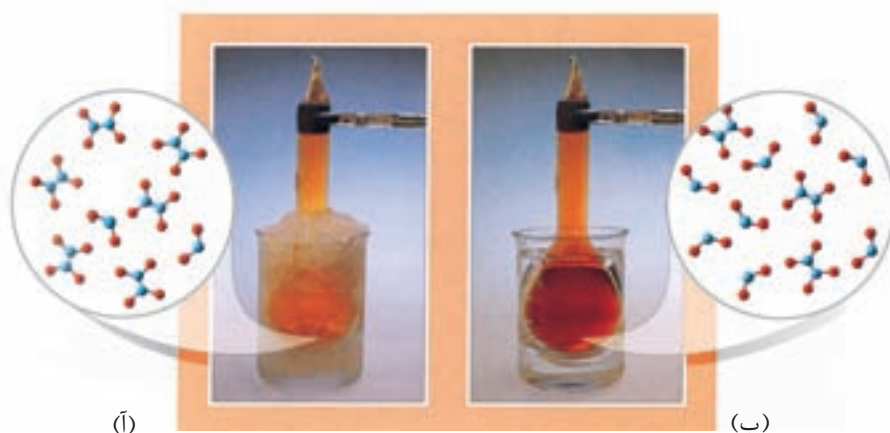
اثر تغییر دما

دیدیم که چگونه تعادل مطابق اصل لوشاتلیه به تغییرهای غلظت و فشار پاسخ می‌دهد. اکنون می‌خواهیم به بررسی اثر تغییر دما بر تعادل بپردازیم. برای این منظور، تعادل زیر را در نظر بگیرید.



بی‌رنگ قهوه‌ای

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌کنید رنگ مخلوط درون محفظه‌ی واکنش در آب گرم، شکل ۵-ب، پررنگ‌تر از رنگ مخلوط درون محفظه‌ی واکنش در مخلوط آب و یخ، شکل ۵-آ، است. با دقت به این دو شکل نگاه کنید. در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{NO}_2\text{(g)}$ بیش‌تر است؟ در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$ بیش‌تر است؟ آیا با توجه به این شکل می‌توانید جهت جابه‌جایی تعادل هنگام سرد کردن یا گرم کردن مخلوط واکنش را مشخص کنید؟



شکل ۵ تعادل میان گازهای NO_2 و N_2O_4 در دو دمای مختلف

به‌طورکلی، هرگاه دما افزایش یابد، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که گرما را جذب کند. در واکنش گرماگیری، مانند تعادل $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$ با $\text{NO}_2\text{(g)}$ ، گرما در صورتی

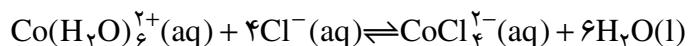
جذب می شود که واکنش دهنده ها به فراورده ها تبدیل شود. به این معنا که افزایش دما موجب جابه جایی تعادل به سمت راست و در نتیجه افزایش مقدار K می شود. بنابراین، در تعادل یادشده افزایش دما به تشکیل مقدار بیش تری $\text{NO}_2(\text{g})$ می انجامد، شکل ۵-ب. در واکنش های گرماده، عکس این وضعیت روی می دهد. آیا می توان نتیجه گرفت که:

با کاهش دما، تعادل در جهتی جابه جا می شود که گرما آزاد شود.

در این صورت، سرد کردن یک واکنش گرماگیر، تعادل را به چه سمتی جابه جا می کند؟ مقدار K چه تغییری می کند؟

فکر کنید

۱- در شکل زیر، اثر تغییر دما بر تعادل زیر نشان داده شده است.



صورتی رنگ

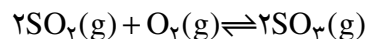


آبی رنگ

آیا این واکنش گرماده یا گرماگیر است؟ چرا؟

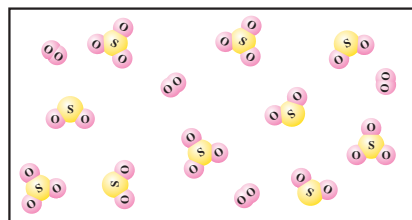
۲- آ. تعادل زیر را در نظر بگیرید. با افزایش دما مقدار K چه تغییری کرده است؟ آیا

می توان نتیجه گرفت که واکنش یاد شده یک واکنش گرماده است؟ چرا؟



دما (°C)	K ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)
۲۵	$4/0 \times 10^{24}$
۲۲۷	$2/5 \times 10^{10}$
۴۳۶	$2/5 \times 10^4$

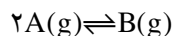
ب. دانش آموزی شکل روبه رو را برای نمایش



مخلوط تعادلی این سه گاز در دمای 436°C رسم کرده است. آیا او تعداد مولکول های SO_3 را درست کشیده است؟ (فرض کنید حجم ظرف ۱ L و هر مولکول نشان دهنده ی $4 \times 10^{-22} \text{ mol}$ از هر ماده است).

پ. اگر دمای واکنش تا 1027°C افزایش یابد، مخلوط تعادلی در چه جهتی جابه‌جا خواهد شد؟

۳- تعادل روبه‌رو را در نظر بگیرید.

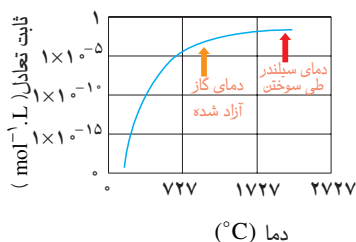
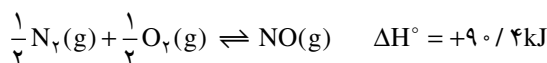


با توجه به داده‌های جدول زیر گرماده یا گرماگیر بودن این واکنش را معلوم کنید.

دما ($^{\circ}\text{C}$)	تعادلی [A]	تعادلی [B]
۲۰۰	۰/۰۱	۰/۸۴
۳۰۰	۰/۱۷	۰/۷۶
۴۰۰	۰/۲۵	۰/۷۲

بیش‌تر بدانید

تشکیل NO(g) از $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ نمونه‌ای جالبی از اهمیت تغییر ثابت تعادل و سرعت واکنش با دماست. معادله‌ی واکنش تعادلی $\text{N}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ ، تغییر آنتالپی استاندارد و نمودار تغییر ثابت تعادل این واکنش نشان داده شده است.



همان‌طوری که دیده می‌شود، این واکنش گرماگیر است. یعنی، هنگام تشکیل NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش گرما جذب می‌شود. براساس اصل لوشاتلیه، با افزایش دما، تعادل به سمت راست جابه‌جا شده، مقدار بیش‌تری NO(g) تولید می‌شود. ثابت تعادل (K) برای تشکیل یک مول NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش در دمای 27°C در حدود 10^{-15} است. با وجود این، در دمای 2127°C ، ثابت تعادل این واکنش 10^{-3} مرتبه بزرگ‌تر شده، به حدود 10^{-5} می‌رسد. نمودار سمت چپ، روند تغییر ثابت تعادل واکنش یاد شده را با دما نشان می‌دهد.

به کمک این نمودار می‌توان توضیح داد که چرا گاز NO(g) به عنوان یک آلاینده، مطرح است. در سیلندر موتور خودروهای امروزی، ممکن است که بر اثر سوختن بنزین دما به 2127°C برسد. در ضمن، مقدار زیادی هوا نیز در سیلندر وجود دارد. در چنین شرایطی، مقداری گاز NO(g) تشکیل می‌شود. پس از سوختن بنزین، گازها به سرعت سرد شده با کاهش دما، تعادل $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO(g)}$ به طور عمده به سمت چپ (یعنی، به طرف تولید $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$) جابه‌جا می‌شود. البته، کاهش دما موجب کاهش سرعت واکنش نیز می‌شود. هم‌زمان با سرد شدن گازها، گاز NO(g) تشکیل شده در دمای زیاد، به همان صورت باقی می‌ماند.

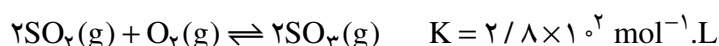
گازهایی که از سیلندر موتور خارج می‌شود، هنوز گرم است و احتمالاً دمایی در حدود 927°C دارد. همان‌گونه که در این نمودار می‌بینید، ثابت تعادل واکنش تشکیل NO(g) بسیار کوچک است. با وجود این، سرعت تبدیل NO(g) به $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ نیز آن‌قدر کم است که طی سرد شدن کامل

گازها، مقدار ناچیزی NO(g) به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود.

همان‌گونه که در کتاب شیمی (۲) اشاره شد، یکی از کاربردهای مبدل‌های کاتالیزی در خودروها افزایش سرعت تجزیه‌ی NO(g) به N_۲(g) و O_۲(g) در دمایی است که گازهای خروجی موتور دارد. امروزه، کاتالیزگرهای دیگری برای این واکنش به بازار عرضه شده‌است که در شرایط سخت درون خودرو، بسیار مؤثرتر عمل می‌کنند. با وجود این، دانشمندان و مهندسان همواره در جست‌وجوی مواد تازه‌ای هستند که کاتالیزگرهای مؤثرتری برای تجزیه‌ی اکسیدهای نیتروژن باشند.

اثر کاتالیزگر

آموختید که کاتالیزگرها از طریق کاهش انرژی فعالسازای موجب افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شوند. درواقع انرژی فعالسازای واکنش رفت (تبدیل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها) و واکنش برگشت (تبدیل فراورده‌ها به واکنش دهنده‌ها) را به یک اندازه کاهش می‌دهند. با این کار زمان فرا رسیدن تعادل کوتاه می‌شود، بدون آن که بر ثابت تعادل تأثیری بگذارند. برای نمونه، واکنش زیر را در نظر بگیرید:



غلظت‌های تعادلی گازهای SO_۲، O_۲ و SO_۳ در بود یا نبود کاتالیزگر به این شرط که دما ۷۲۷°C باشد، یکسان خواهد بود. اگرچه در مجاورت کاتالیزگر، تعادل سریع‌تر برقرار می‌شود.

افزودن کاتالیزگر، ثابت سرعت واکنش رفت و واکنش برگشت را به یک نسبت تغییر می‌دهد. از این رو، نسبت آن‌ها (ثابت تعادل) تغییری نمی‌کند.

فرایند هابر، نمونه‌ای از کاربرد واکنش‌های تعادلی در صنعت

آمونیاک ماده‌ی پرارزشی است که در تهیه‌ی کودهای شیمیایی، مواد منفجره و مواد شیمیایی صنعتی - تجاری بسیاری به کار می‌رود. طی سال‌های متمادی، تعدادی از شیمی‌دان‌ها تلاش کردند تا این ماده را از نیتروژن و هیدروژن تهیه کنند تا این که سرانجام، فریتس هابر موفق شد تا از این طریق آمونیاک را در مقیاس آزمایشگاهی تولید کند. به همین علت، به افتخار این دانشمند، نام «فرایند هابر» بر این واکنش گذاشته شده است. واکنش یاد شده نمونه‌ی شناخته شده‌ای از واکنش‌های تعادلی است.



چون در فرایند هابر، تعداد مول گاز در دو طرف واکنش با هم برابر نیست، انتظار می‌رود که فشار بتواند تعادل را جابه‌جا کند. با توجه به این که دو مول گاز در سمت فراورده و چهار مول گاز در سمت واکنش دهنده‌ها وجود دارد، افزایش فشار می‌تواند موجب تولید

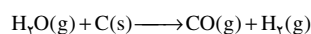


فريتس هابر
(۱۸۶۸-۱۹۳۴)

شیمی دان مشهور
آلمانی و برنده ی جایزه ی
نوبل شیمی در سال
۱۹۱۸. وی به همراه
کارل بوش دیگر شیمی دان
آلمانی این جایزه را به خاطر
تلاش برای ساختن آمونیاک
از واکنش $N_2(g)$ و
 $H_2(g)$ دریافت کرد.

آلمانی ها با تولید صنعتی
آمونیاک در سال ۱۹۱۳
موفق شدند به مواد منفجره
دست پیدا کنند. این
موفقیت آن ها را به پیروزی در
جنگ جهانی اول امیدوار
کرد. اگرچه طی بیش از ۴
سال جنگ و خون ریزی این
آرزو محقق نشد.

برای تولید آمونیاک به
روش هابر نیتروژن مورد نیاز
از تقطیر هوای مایع و گاز
هیدروژن از طریق عبور بخار
آب از روی زغال داغ به دست
می آید.



در ضمن، هیدروژن را
می توان از پالایش نفت خام
نیز به دست آورد.
در صنعت، آمونیاک را در
دمایی حدود $550^\circ C$ و
فشاری در گستره ی 150 تا
 350 اتمسفر در مجاورت
آهن و اکسیدهای فلزی مانند
 MgO و Al_2O_3 تهیه
می کنند.

بیش تر آمونیاک شود. از این رو، فرایند هابر تا آن جا که ممکن باشد، در فشارهای بالا انجام می شود.

از سوی دیگر، چون فرایند هابر گرماده است، کاهش دما، واکنش را در جهت تولید آمونیاک بیش تر جابه جا خواهد کرد. اما کاهش دما منجر به کاهش سرعت واکنش های رفت و برگشت می شود. بنابراین، اگرچه تولید آمونیاک در دماهای پایین مطلوب به نظر می رسد، با این حال تعادل آن قدر آهسته برقرار می شود که تهیه آمونیاک در عمل امکان پذیر نخواهد بود. به همین علت، این فرایند را در دماهای بالا انجام می دهند. در جدول ۳ اثر افزایش دما و فشار بر مقدار $NH_3(g)$ ، هنگامی که $N_2(g)$ و $H_2(g)$ به نسبت مولی ۱ به ۳ با هم مخلوط می شوند، نشان داده شده است.

افزودن کاتالیزگر موجب می شود که تعادل سریع تر برقرار شود. درواقع، کاتالیزگر کمک می کند تا در دماهای به نسبت کم تری، آمونیاک سریع تر تشکیل شود و در نتیجه $NH_3(g)$ به مقدار بیش تر و ارزان تر تولید شود.

یکی از ویژگی های اصلی فرایند هابر، خارج کردن $NH_3(g)$ از محیط واکنش از طریق مایع کردن گاز آمونیاک است. با این کار تعادل به سمت کامل شدن پیش می رود. در ضمن $N_2(g)$ و $H_2(g)$ واکنش نکرده بازگردانی می شود.

جدول ۳ اثر دما و فشار بر مقدار آمونیاک تولید شده

دما ($^\circ C$)	K ($mol^{-2}.L^2$)	درصد مولی NH_3 در مخلوط تعادلی		
		1000 atm	100 atm	10 atm
۲۰۹	۶۵۰	۹۸	۸۲	۵۱
۴۶۷	۰/۵	۸۰	۲۵	۴
۷۵۸	۰/۰۱۴	۱۳	۵	۰/۵