

تبادل های شیمیایی از دیدگاه کیفی و کمی

هدف های رفتاری: فراگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- مفاهیم واکنش برگشت پذیر، تبادل فیزیکی و تبادل شیمیایی را با ذکر مثال، توضیح دهد.
- ۲- ویژگی های تبادل و حالت دینامیکی آن را با ذکر مثال های گوناگون، تشریح کند.
- ۳- فرآیندهای تبدلی را از دیدگاه مولکولی، تفسیر کند.
- ۴- نقش عوامل مؤثر در جابه جایی تبادل های شیمیایی را با ذکر مثال، تحلیل کند.
- ۵- اصل لوشاتلیه را نتیجه بگیرد و آن را در تفسیر و پیش بینی تغییر وضعیت تبادل از دیدگاه کیفی به کاربرد.
- ۶- نقش کاتالیزگر را در واکنش های تبدلی توضیح دهد.
- ۷- کاربردهایی برای برخی مفاهیم تبادل در زندگی روزمره و صنایع شیمیایی ارائه دهد.
- ۸- با استفاده از جدول داده های کمی حاصل از آزمایش های مربوط به واکنش های تبدلی، رابطه ثابت تبادل را نتیجه بگیرد.
- ۹- رابطه قانون تبادل را برای معادله واکنش های گوناگون تنظیم کند.
- ۱۰- مفهوم ثابت تبادل و دلالت های عددی آن را در موارد گوناگون تفسیر کند.

۸-۱- مفهوم تبادل های شیمیایی

پیش از این آموختیم که معادله شیمیایی وسیله مطمئن و معتبری برای نمایش واکنش شیمیایی است. معادله شیمیایی موازنه شده به ما امکان می دهد که مقدار هریک از محصولات مورد انتظار را از واکنش مقدارهای مشخصی از مواد اولیه با یکدیگر، حساب کنیم. برداشت ظاهری ما از محاسبه های استوکیومتری این است که یک واکنش شیمیایی به طور کامل پیش می رود. گرچه این محاسبه ها سودمند و با اهمیت هستند، ولی باید خاطر نشان ساخت که بسیاری از واکنش های شیمیایی عملاً تا مرز کامل شدن پیش نمی روند. در حقیقت پیشرفت آن ها تا جایی است که به یک موقعیت تبادل معروف به تبادل شیمیایی می رسند که در آن، مقداری از مواد اولیه مصرف نشده همراه با محصول واکنش به صورت مخلوط وجود دارند. با رسیدن به این موقعیت، دیگر هیچ گونه پیشرفتی در واکنش دیده نمی شود.

با درک این واقعیت، سؤالات مهمی در ذهن خطور می‌کند. ماهیت این حالت تعادلی چیست؟ چه عاملی یا عواملی بر میزان پیشرفت واکنش مؤثر است؟ آیا می‌توان تغییری در حالت تعادل به وجود آورد و مثلاً به محصول بیش‌تری رسید؟ چگونه یک واکنش را که به حالت تعادل رسیده از واکنشی که به کندی پیش می‌رود، تمیز می‌دهیم؟ در این فصل ابتدا در صدد خواهیم بود که از دیدگاه کیفی و بدون انجام هیچ‌گونه محاسبه‌ای به این‌گونه پرسش‌ها پاسخ دهیم. سپس به هنگام بررسی تعادل از دیدگاه کمی، به تعداد دیگری از پرسش‌های مربوط پاسخ خواهیم داد. شاید احتمالاً و در ادامه‌ی تحصیلات خود به مرحله‌ای برسید که پاسخ‌های دقیق و کامل را هنگام آموختن نوعی دانش معروف به ترمودینامیک، به دست آورید.

۸-۲- فرآیندهای برگشت پذیر

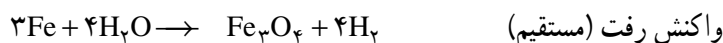
اغلب تغییرهای شیمیایی که تاکنون با آن‌ها آشنا شده‌ایم، وابسته به واکنش‌هایی هستند که ظاهراً تا مرز کامل شدن پیش می‌روند. برای مثال، هنگامی که یک تکه نوار منیزیم در اکسیژن کافی می‌سوزد، همه‌ی فلز به اکسید تبدیل می‌شود. یا اینکه یک تکه‌ی کوچک فلز سدیم را در یک لیوان آب می‌اندازیم، همه‌ی فلز در واکنش شرکت می‌کند و ناپدید می‌شود.



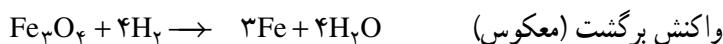
در هیچ‌یک از این موارد، در شرایط آزمایش، نشانه‌ای از امکان انجام یافتن واکنش معکوس وجود ندارد. برای مثال، در مورد واکنش (۸-۲)، هرگاه گاز H_2 را در محلول NaOH وارد کنیم، عکس واکنش انجام نمی‌گیرد و از این راه به فلز سدیم اولیه نمی‌رسیم. نظیر این‌گونه تغییرهای برگشت‌ناپذیر که فقط در یک جهت پیش می‌روند و با مصرف شدن کامل یکی از مواد اولیه متوقف می‌شوند، در طبیعت نیز دیده می‌شوند. برای مثال، آهن در هوای مرطوب به کندی زنگ می‌زند و این واکنش تا مصرف شدن تمام آهن پیش می‌رود.

از سوی دیگر، با واکنش‌هایی روبه‌رو می‌شویم که برگشت پذیرند و می‌توانند در هر دو جهت پیش بروند. به مثال آزمایشگاهی زیر توجه کنید:

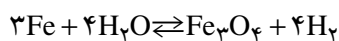
هرگاه براده آهن مطابق شکل ۸-۱-الف در مجاورت جریانی از بخار آب به شدت حرارت داده شود، به آهن اکسید Fe_3O_4 و گاز H_2 تبدیل می‌شود.

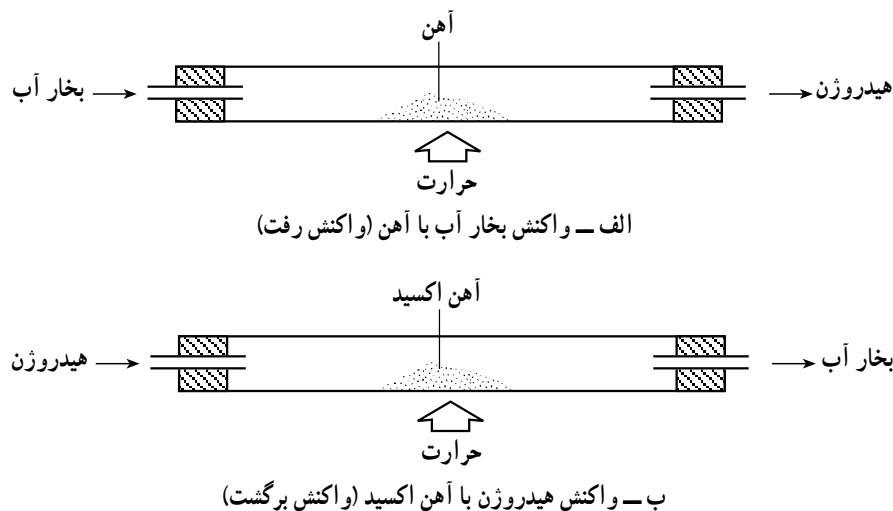


حال اگر در یک آزمایش دیگر، مطابق شکل ۸-۱-ب، گاز هیدروژن را بر آهن اکسید Fe_3O_4 عبور داده و به شدت حرارت دهیم، عکس واکنش قبلی انجام می‌گیرد، به طوری که آهن و بخار آب پدید می‌آید.



دو واکنش رفت و برگشت فوق جمعاً یک واکنش برگشت پذیر را تشکیل می‌دهند که می‌توان آن را در یک معادله با استفاده از دو پیکان « \rightleftharpoons » نشان داد.





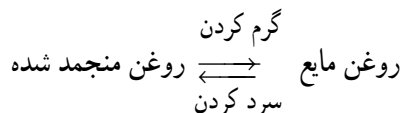
شکل ۸-۱

در زندگی روزمره نیز با موارد زیادی از تغییرهای برگشت پذیر برخورد می کنیم. شکل ۸-۲ نشان می دهد که یخ با گرفتن گرما به آب و سپس به بخار تبدیل می شود. عکس این فرآیندها نیز انجام پذیر است. بخار آب با سرد شدن به آب و سپس به یخ تبدیل می شود.



شکل ۸-۲ - فرآیندهای برگشت پذیر آشنا

هرگاه مقداری روغن نباتی مایع را در یخچال نگه داریم، جامد شده و چون آن را گرم کنیم، مایع می شود. این دو فرآیند نیز مجموعاً یک تغییر برگشت پذیر را تشکیل می دهند.

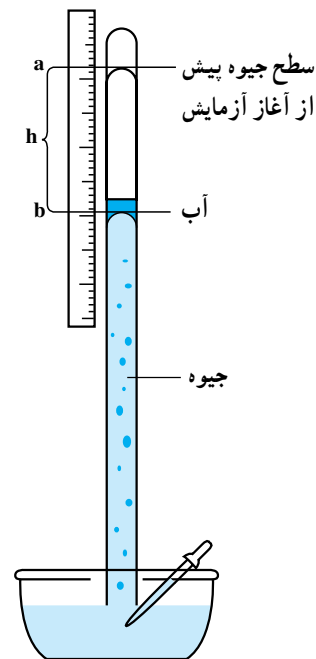


۸-۳- تعادل های فیزیکی

در تغییرهای فیزیکی و شیمیایی برگشت پذیر در شرایط مناسب ممکن است که سرعت فرآیند رفت و فرآیند برگشت در آن ها با هم مساوی شود. در این شرایط می گوئیم که آن تغییرها به حالت تعادل رسیده اند. این گونه رویدادها چه در طبیعت و چه در آزمایشگاه و صنعت فراوان دیده می شوند، و بررسی آنها قلمرو بسیار مهمی از شیمی نظری و کاربردی را تشکیل می دهد، که تحت عنوان تعادل های فیزیکی و شیمیایی بررسی می شوند. در اینجا ابتدا مفهوم تعادل فیزیکی و ویژگی های آن را در مورد چند تغییر برگشت پذیر مرور می کنیم.

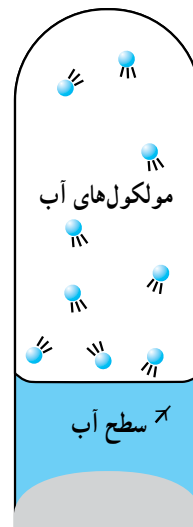
۸-۳-۱- مثالی برای تعادل مایع - بخار: هرگاه چند قطره آب را در یک بشقاب بریزیم، پس از چند دقیقه تبخیر می شود و از آن چیزی برجای نمی ماند. حال اگر اندکی آب در فضای بسته

قرار بگیرد، ممکن است، شرایط دیگری فراهم شود. بارومتر دستگامی برای سنجش فشار هوا است. در یک آزمایش مطابق شکل ۳-۸-الف، از یک لوله بارومتری و فضای خالی روی سطح جیوه آن استفاده می‌کنیم. ارتفاع ستون جیوه در آغاز آزمایش و قبل از وارد کردن چند قطره‌ی آب به وسیله‌ی قطره‌چکان در نقطه a بوده است^۱. از آنجا که چگالی آب نسبت به جیوه کم است، قطره‌های اولیه آب تزریق شده به بالای ستون جیوه رفته و در آنجا تبخیر می‌شوند. فشار بخار آب حاصل سطح جیوه را پایین می‌آورد. با وارد کردن قطره‌های بعدی آب به مرحله‌ای می‌رسیم که ارتفاع ستون جیوه به اندازه‌ی h میلی‌متر پایین آمده و در نقطه‌ی b ثابت می‌ماند. در این شرایط جدید چند قطره‌ی آب نیز بدون هیچ‌گونه تغییر روی جیوه قرار می‌گیرد.



الف- کاهش ارتفاع ستون جیوه به اندازه‌ی h میلی‌متر به علت پیدایش فشار بخار آب

می‌توان از نظریه‌ی جنبش مولکولی برای توجیه مشاهده‌های این آزمایش استفاده کرد. مولکول‌های آب در حالت مایع در حرکت دائم هستند. در هر دمایی، برخی مولکول‌ها انرژی بیش‌تر و برخی انرژی کم‌تری دارند. در هر لحظه، برخی مولکول‌های پرانرژی در سطح مایع، توان فرار از نیروهای جاذبه مولکول‌های مجاور را داشته، به طوری که وارد فضای بالایی آن می‌شوند. می‌دانیم که انتقال مولکول‌ها از فاز^۲ مایع به فاز گازی را تبخیر می‌نامند. به تدریج و با افزایش تعداد مولکول‌های آب در فاز گازی، این احتمال افزایش می‌یابد که برخی از آن‌ها به سطح مایع برخورد کنند و جذب آب شوند (به تصویر بزرگ شده بخش بالایی لوله بارومتری در شکل ۳-۸-ب توجه کنید).



ب- رفت و برگشت مولکول‌های آب میان فاز مایع و فاز گازی

همان‌طور که می‌دانیم این فرآیند انتقال از فاز گازی به فاز مایع را، مایع شدن می‌نامند. سرانجام زمانی می‌رسد که دو فرآیند مخالف، یعنی تبخیر و مایع شدن، سرعت یکسان پیدا می‌کنند. در این لحظه است که فشار بخار در دمای آزمایش به میزان ثابت می‌رسد (برای مثال، فشار بخار آب در دمای 24°C برابر $22/4$ میلی‌متر جیوه است).

شرایطی که هم‌اکنون توصیف کردیم، مثال مناسبی برای تعادل دینامیک^۳ به‌شمار می‌رود. در تعادل دینامیک دو فرآیند مخالف با سرعت یکسان انجام می‌گیرند. به همین دلیل از نظر مشاهده‌کننده، تغییری در ظاهر (تغییر ماکروسکوپی) دیده نمی‌شود. فشار بخار آب در دمای آزمایش ثابت است، ولی این حالت ثابت در مقیاس مشهود ما دلیلی بر حالت سکون نیست. در دنیای مولکول‌ها جریان‌های فراوانی در حال انجام است. در مقیاس مولکولی، مولکول‌ها مرتباً از فاز مایع به فاز گازی و بالعکس در رفت و برگشت هستند. در مثال‌های بعدی خواهیم دید که در همه‌ی فرآیندهای تعادلی، این رفتار پویا و دینامیک رفت و برگشت با سرعت یکسان برقرار است.

شکل ۳-۸

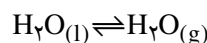
۱- فشار ناشی از ستون جیوه به ارتفاع a میلی‌متر برابر فشار هوا در شرایط آزمایش است. در اینجا این واقعیت را یادآور می‌شویم که در فضای بالای ستون جیوه، خلأ مطلق وجود ندارد، زیرا جیوه نیز به‌اندازه بسیار کم تبخیر می‌شود. ولی از آنجا که فشار بخار جیوه در دماهای معمولی بسیار کم است، می‌توان فرض کرد که بخار جیوه‌ای در این فضا وجود ندارد و آزمایش تبخیر آب در خلأ انجام می‌گیرد.

۲- تغییر ماده از یک حالت به حالت دیگری را تغییر فاز می‌گویند.



شکل ۴-۸ - نمایشی برای مفهوم تعادل دینامیک

(شکل ۴-۸ به نحوی این مفهوم را می‌رساند!). در توصیف این حالت‌ها می‌گویند که در فرآیند تعادلی، در مقیاس ظاهری و مشهود، خواص ماکروسکوپی ثابت هستند، و تغییری در آنها دیده نمی‌شود. ولی در مقیاس مولکولی و به اصطلاح میکروسکوپی، حالت پویا و دینامیک برقرار است، به طوری که هر دو فرآیند رفت و برگشت با سرعت یکسان در حال انجام هستند. قبلاً آموختید که برای نمایش دادن یک واکنش یا تغییر برگشت پذیر از نماد « \rightleftharpoons » استفاده می‌کنیم حال اضافه می‌کنیم که برای نمایش واکنش یا تغییر تعادلی که طی آن در شرایط معین و دمای ثابت، سرعت رفت برابر سرعت برگشت است، نماد « \rightleftharpoons » را به کار می‌بریم. برای مثال، تغییر تعادلی مورد بحث در آزمایش فوق را به صورت زیر نمایش می‌دهیم^۱:



۲-۳-۸- مثالی برای تعادل جامد - محلول: در فصل ۶ با فرآیند حل شدن و توجیه آن از دیدگاه مولکولی آشنا شدید. در آنجا پی بردید که وقتی یک حبه قند در آب رها می‌شود، میان مولکول‌های قند که در سطح بلور قرار دارند، و مولکول‌های آب مجاور تأثیر متقابل و به عبارتی برهم کنش برقرار می‌شود. این برهم کنش روی هم رفته به پیدایش جاذبه‌ی قابل توجه میان مولکول‌های قند و آب می‌انجامد، که بر دیگر نیروهای جاذبه موجود میان مولکول‌های قند در شبکه‌ی جامد آن، همچنین میان مولکول‌های H_2O در آب، چیره شده موجب می‌شود که مولکول‌های قند یکی پس از دیگری از بلور قند کنده شده و در بین مولکول‌های آب پراکنده شوند.

در مورد حل شدن برخی جامدهای یونی مانند سدیم کلرید در آب نیز به اثر جاذبه مولکول‌های قطبی آب بر یون‌های مثبت و منفی تشکیل دهنده‌ی شبکه بلور اشاره شده است. در این مبحث حل شدن مواد در حلال‌ها را از دید فرآیندهای برگشت پذیر و پیدایش حالت تعادلی بررسی می‌کنیم.

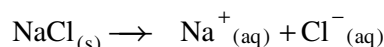
فرض کنید در دمای اتاق، مقدار زیادی نمک را (مثلاً 50° گرم) به یک بشر محتوی 100 میلی‌لیتر آب می‌افزاییم (شکل ۵-۸-الف). سدیم کلرید آغاز به حل شدن می‌کند، و به تدریج از مقدار نمک موجود در ته ظرف کاسته می‌شود. با هم‌زدن‌های متوالی متوجه می‌شویم که در ابتدا سرعت حل شدن نمک زیاد است ولی به تدریج از میزان آن کاسته می‌شود تا اینکه پس از 5 دقیقه هم‌زدن، فقط 14 گرم نمک جامد در ته ظرف باقی می‌ماند (شکل ۵-۸-ب). هم‌زدن را 5 دقیقه دیگر ادامه می‌دهیم. می‌بینیم که مقدار نمک جامد همچنان ثابت و برابر 14 گرم است (شکل ۵-۸-ج). بنابراین در اینجا به محلول سیر شده‌ای از نمک طعام می‌رسیم که در مجاورت مقداری نمک جامد قرار دارد. می‌توان این پدیده برقراری تعادل میان محلول سیر شده و نمک جامد آن را از دید دو فرآیند رقیب توضیح داد که یکی حل شدن و دیگری متبلور شدن است.

۱- منظور از علامت (g) که برای H_2O نوشته شده، اشاره به حالت گازی آن (g از Gaseous به معنی گازی) و منظور از علامت l که برای H_2O نوشته شده، اشاره به حالت مایع آب است (l از Liquid به معنی مایع). بنابراین می‌توان معادله‌ی مزبور را به صورت (گازی) $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ (مایع) نوشت. ذکر علامتهای لاتین برای آماده‌سازی اولیه جهت استفاده از مأخذ خارجی است.

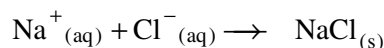


شکل ۵-۸ - حل شدن نمک در آب و تشکیل محلول سیر شده

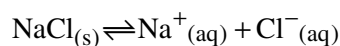
در آغاز آزمایش فرآیند حل شدن و حرکت یون‌ها اغلب در یک جهت و از سوی شبکه بلور نمک به سوی محلول است.^۱



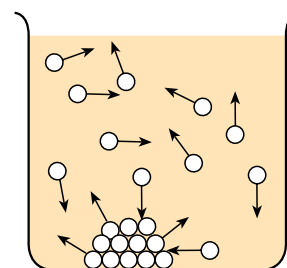
با افزایش تعداد یون‌های $\text{Na}^+_{(aq)}$ و $\text{Cl}^-_{(aq)}$ در محلول، فرآیند متبلور شدن (فرآیند معکوس) نیز رخ می‌دهد. یون‌های مزبور که در حال جنبش و جابه‌جایی هستند، بر اثر برخورد با سطح شبکه‌ی بلور موجود در ظرف، جذب آن شده و مسیر معادله‌ی زیر را طی می‌کنند.



سرانجام، حالتی از تعادل دینامیک برقرار می‌شود که در آن سرعت هر دو فرآیند یکسان می‌شود. معادله زیر نمایشی برای شرایط تعادلی جدید است:



فرآیند حل شدن سدیم کلرید در آب، مثالی برای حل شدن سایر جامدهای یونی در آب است، و کم و بیش برای حل شدن انواع جامدها در حلال‌هاست. شکل ۸-۶ نمایشی برای شرایط تعادلی حل شدن یک جامد مولکولی در حلال است (مانند قند در آب). هر زمان سرعت حل شدن یک ماده‌ی جامد با سرعت متبلور شدن آن ماده یکسان شود، محلول سیر شده‌ای به دست می‌آید که در دمای آزمایش، مقدار بیش‌تری از ماده‌ی جامد مزبور در آن حل نخواهد شد. با این شرح می‌توان گفت فرآیند تعادل میان ماده جامد و ذره‌های حل شده آن را از دید مولکولی، می‌توان مانند تعادل برقرار شده میان مایع و بخار آن در یک ظرف بسته پنداشت.



شکل ۶-۸ - حرکت ذره‌های ماده‌ی حل شده در محلولی که دارای ماده‌ی حل شده مازاد است.

۸-۴ - تعادل‌های شیمیایی

مثال‌های قبلی ما درباره‌ی تعادل، اغلب ماهیت فیزیکی داشت و شامل تغییر شیمیایی محسوسی

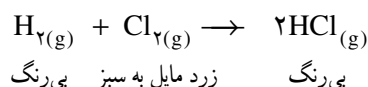
۱- منظور از $\text{Cl}_{(aq)}$ ، یون $\text{Cl}^-_{(aq)}$ و به عبارتی یون کلرید آب پوشیده است (تعدادی مولکول‌های آب آن را احاطه کرده‌اند). از aq Aqueous به معنی آبی است. Aqua در زبان لاتین به معنی آب است. منظور از علامت s نیز، اشاره به حالت جامد نمک است (s از Solid به معنی جامد).

نمود. در اینجا خواهیم دید که سرانجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی نیز رسیدن به یک حالت تعادلی است که طی آن در دمای ثابت، غلظت همه‌ی مواد واکنش‌دهنده و محصول‌های عمل، با مرور زمان تغییر نمی‌کند.

در هر شرایط تعادلی معین، هیچ‌یک از مواد شرکت‌کننده در واکنش، از محیط عمل خارج نشده یا چیزی به آن‌ها اضافه نمی‌شود. به مثال‌های زیر توجه کنید:

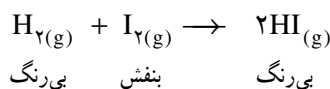
۱-۴-۸- واکنش تعادلی H_2 ، I_2 و HI (مثالی برای تعادل شیمیایی گاز-گاز):

در برخی حالت‌ها مانند واکنش میان مولکول‌های H_2 و Cl_2 که به پیدایش مولکول‌های HCl می‌انجامد، غلظت مواد اولیه H_2 و Cl_2 پس از رسیدن واکنش به حالت تعادل فوق‌العاده کم و ممکن است قابل سنجش نباشد (این غلظت تقریباً در حد صفر است). در این موارد می‌گوییم که واکنش تا مرز کامل شدن پیش می‌رود. برای نشان دادن یک‌طرفه بودن این‌گونه واکنش‌ها، از یک پیکان در معادله:



استفاده می‌کنیم.

برعکس، در واکنش میان H_2 و I_2 در حالت گازی، غلظت‌های مواد اولیه و محصولات عمل، هنگام برقراری تعادل، قابل توجه و قابل اندازه‌گیری است.



هنگامی که بخارهای بنفش رنگ I_2 با گاز بی‌رنگ H_2 مخلوط شوند، HI پدید می‌آید. با پیشرفت واکنش، برخلاف مثال قبلی، به محصول بی‌رنگ نمی‌رسیم. چیزی که دیده می‌شود، گازی به رنگ بنفش کم‌رنگ است که شدت رنگ آن پس از مدتی، در دمای آزمایش ثابت مانده و به مرور زمان تغییر نمی‌کند. برای توجیه این پدیده باید گفت که در اینجا حالت تعادل دینامیک برقرار شده، به طوری که سرعت واکنش مستقیم میان H_2 و I_2 برابر سرعت واکنش معکوس میان مولکول‌های HI است که به پیدایش مجدد H_2 و I_2 بنفش رنگ منجر می‌شود. بنابراین غلظت هر سه ماده H_2 ، I_2 و HI ثابت می‌ماند و چون غلظت I_2 در مخلوط تعادلی کم است، از این‌رو این مخلوط به رنگ بنفش کم‌رنگ درمی‌آید.

۲-۴-۸- تعادل $N_2O_4 - NO_2$ (مثال دیگری برای تعادل شیمیایی گاز-گاز):

یک مثال آزمایشگاهی معروف برای بررسی تعادل شیمیایی، اجرای آزمایش ساده‌ی برقراری تعادل میان گازهای نیتروژن دی‌اکسید (خرمایی رنگ) و دی‌نیتروژن تتروکسید (بی‌رنگ) است. می‌دانیم که از ریختن چند قطره نیتریک اسید غلیظ بر تکه‌ای از فلز مس، گاز خرمایی رنگ با بوی تند پدید می‌آید که قسمت عمده‌ی آن NO_2 است.



آزمایش اول: مقدار یکسان از گاز خرمایی رنگ نامبرده را در دو حباب وارد می‌کنیم و

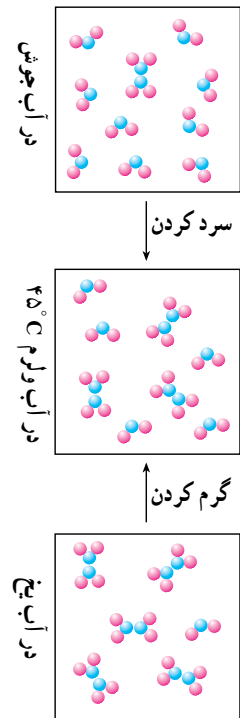


الف) در آب یخ



ب) در آب جوش

شکل ۷-۸- وضعیت تعادل میان NO_2 و N_2O_4 به دما دارد.



شکل ۸-۸- می‌توان از طریق گرم کردن و تجزیه مولکول‌های بیش‌تری از N_2O_4 و با سرد کردن و ترکیب مولکول‌های بیش‌تری از NO_2 با یکدیگر به یک حالت تعادلی معینی دسترسی پیدا کرد.

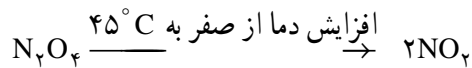


شکل ۸-۹- یک کارخانه مدرن آهک‌پزی: کوره مدرن تبدیل سنگ آهک به آهک در صنایع شیمیایی از اهمیت فراوانی برخوردار است. این ماده ارزان‌ترین باز به‌شمار می‌رود. در تهیهی بسیاری از مواد شیمیایی، هم چنین تهیهی مصالح ساختمانی، از جمله سیمان و شیشه به‌کار می‌رود. واکنش تهیهی آن در دمای بالا و در کوره‌ی چرخان بزرگی انجام می‌گیرد که ابعاد آن ممکن است به 15° متر و قطر 5 متر برسد.

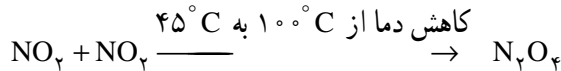
دهانه‌ی آن‌ها را جوش می‌دهیم یا با درپوش لاستیکی می‌بندیم. یکی از دو حباب را در آب یخ (شکل ۸-۷- الف) و حباب دیگر را با رعایت نکات ایمنی در آب جوش (شکل ۸-۷- ب) فرو می‌بریم. پس از چند لحظه می‌بینیم که گاز حباب شکل ۸-۷- الف که در آب یخ است خیلی کم‌رنگ می‌شود، در حالی که گاز حباب شکل ۸-۷- ب پررنگ‌تر شده و به رنگ قرمز قهوه‌ای درمی‌آید.

آزمایش نشان می‌دهد که حباب سرد و کم‌رنگ بیش‌تر محتوی مولکول‌های N_2O_4 ، و حباب گرم و پررنگ بیش‌تر شامل مولکول‌های NO_2 است.

آزمایش دوم: دو حباب کم‌رنگ و پررنگ را ناگهان در آب ولرم (مثلاً $45^{\circ}C$) وارد می‌کنیم. دیده می‌شود که هر دو حباب تغییر رنگ داده، به طوری که به رنگ میانه و ثابتی می‌رسند. در اینجا حباب شکل ۸-۷- الف که کم‌رنگ بود، اندکی رنگین‌تر می‌شود، و این نشانه‌ای از انجام واکنش شیمیایی است. در این واکنش تعدادی از مولکول‌های بی‌رنگ N_2O_4 با افزایش دما، تجزیه شده و مولکول‌های خرمایی رنگ NO_2 را پدید می‌آورند (شکل ۸-۸).

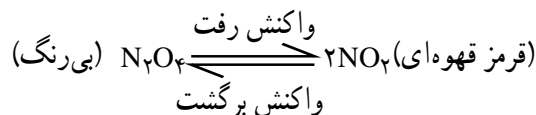


حباب شکل ۸-۷- ب که پررنگ بود، اندکی کم‌رنگ می‌شود، و این نشانه آن است که در این حباب نیز واکنش شیمیایی روی داده است، به طوری که تعدادی از مولکول‌های خرمایی رنگ NO_2 با یکدیگر پیوند یافته و مولکول‌های بی‌رنگ N_2O_4 پدید آورده‌اند.



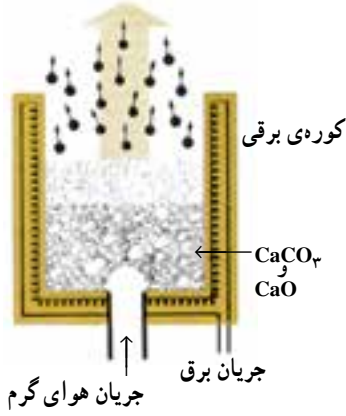
چون هر دو حباب شکل‌های ۸-۷- الف و ب در شرایط جدید آب نیم‌گرم به رنگ خرمایی روشن و میانه‌ای هستند، حدس می‌زنیم که هیچ‌یک از واکنش‌های فوق به‌طور کامل پیش نرفته و در هر دو مورد، مخلوطی از مولکول‌های NO_2 و N_2O_4 وجود دارد. آزمایش نشان می‌دهد که پررنگ شدن حباب شکل ۸-۷- الف و کم‌رنگ شدن حباب شکل ۸-۷- ب آن‌قدر ادامه می‌یابد تا سرانجام رنگ هر دو حباب یکسان می‌شود که خود نشانه‌ای از یکسان شدن غلظت NO_2 در هر دو حباب است.

چنین آزمایشی می‌رساند که امکان پیشرفت واکنش تجزیه برای مولکول‌های N_2O_4 و ترکیب برای مولکول‌های NO_2 در هر دو حباب وجود دارد، و عملاً هر یک از این دو حباب ظرف بسته‌ای است که در آن تعادل شیمیایی زیر برقرار است:

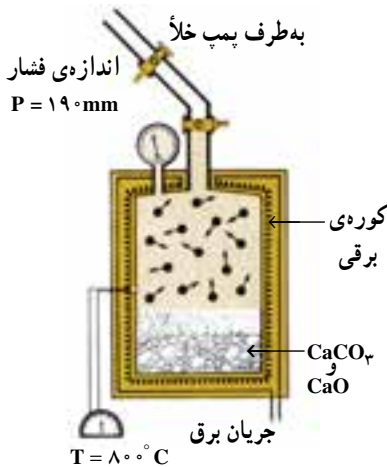


می‌دانیم که افزایش دما باعث زیاد شدن سرعت واکنش‌ها می‌شود. برای مثال، بالا رفتن دما از صفر تا $45^{\circ}C$ موجب افزایش سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت می‌شود. علت پررنگ شدن گاز را نیز در این می‌دانیم که ابتدا سرعت تفکیک N_2O_4 و تشکیل مولکول‌های NO_2 بیش از

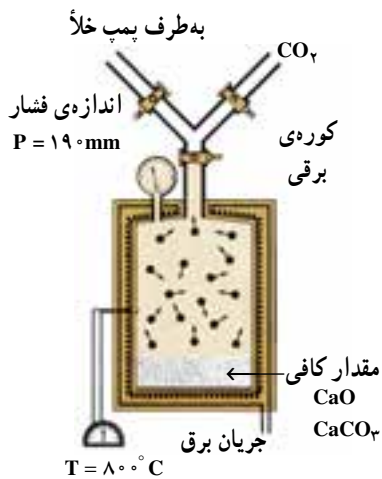
کربن دیوکسید



الف - شمایی از یک کوره تحقیقاتی آهک‌پزی



ب - فشار از صفر تا ۱۹۰ mm افزایش یافته و حالت تعادلی برقرار شده است.

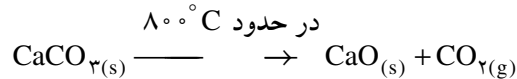


ج - فشار از ۱۹۰ mm تا ۴۰۰ mm کاهش یافته و حالت تعادلی برقرار شده است.

شکل ۸-۱۰

سرعت عمل برگشت است. این امر غلظت نسبی NO_x را به تدریج افزایش می‌دهد و برخورد مؤثر بین مولکول‌های NO_x را بیش‌تر می‌کند. در نتیجه به تدریج بر سرعت عمل برگشت نیز افزوده می‌شود. سرانجام لحظه‌ای فرا می‌رسد که هر دو سرعت در دمای بالاتر مجدداً یکسان می‌شوند. در این شرایط، تعادل جدیدی برقرار شده و تغییر رنگ متوقف می‌شود.

۳-۴-۸ - تعادل جامد - گاز (مثالی برای یک تعادل شیمیایی ناهمگن^۱): همگی با آهک آشنا هستیم. آهک را از حرارت دادن سنگ آهک (کلسیم کربنات) در کوره‌های سرباز تهیه می‌کنند.



هرگاه کوره طرح کوره طوری باشد که امکان خروج سریع گاز از لابه‌لای توده‌های سنگ آهک فراهم شود، واکنش به‌طور تقریباً کامل و یک‌طرفه پیش می‌رود و بخش اعظم کلسیم کربنات به کلسیم اکسید تبدیل می‌شود. شکل ۸-۹ نمای از یک کارخانه‌ی مدرن تبدیل سنگ آهک به آهک را نشان می‌دهد.

برای رسیدن به مفهوم تعادل دینامیک در این مورد، موضوع را طی چند مرحله به شرح زیر بررسی می‌کنیم.

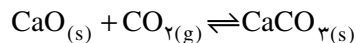
الف: شکل ۸-۱۰ الف شمایی از یک کوره تحقیقاتی آهک‌پزی را نشان می‌دهد. این کوره سرباز است. بنابراین حالت تعادل در آن برقرار نمی‌شود. هوای گرم فشرده را از پایین کوره می‌دمند، تا گاز CO_2 سریع‌تر از محیط واکنش خارج شود و فرصت ترکیب مجدد را با CaO نداشته باشد. دمای کوره در حدود 800°C است.

ب: حال کلسیم کربنات را در ظرف سربسته مجهز به فشارسنج قرار می‌دهیم. ابتدا هوای درون ظرف را تخلیه می‌کنیم. سپس این ظرف را تا حدود 800°C حرارت می‌دهیم و دما را در این شرایط ثابت نگه می‌داریم. واکنش تجزیه مطابق معادله‌ی $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ آغاز گشته و فشار گاز که ابتدا صفر بود، به تدریج بالا می‌رود تا سرانجام در 190 میلی‌متر جیوه ثابت می‌ماند (شکل ۸-۱۰ ب). در این ظرف سربسته و شرایط نامبرده، چون تغییری در خواص ماکروسکوپی مشاهده نمی‌شود (فشار که قابل اندازه‌گیری است، ثابت می‌ماند)، می‌گوییم تعادل برقرار شده است.

ج: برای اطمینان یافتن از قضاوت خود درباره‌ی برقراری حالت تعادلی، واکنش را در جهت عکس شروع می‌کنیم. ابتدا مطابق شکل ۸-۱۰ ج، مقدار کافی CaO درون ظرف قرار می‌دهیم. هوای درون ظرف را تخلیه می‌کنیم و به‌جای آن گاز CO_2 با فشار نسبتاً بالا که در حدود 400 میلی‌متر است، وارد می‌کنیم (توجه شود که این مقدار فشار از 190 میلی‌متر جیوه که مربوط به حالت

۱- آنگونه تعادل شیمیایی که همه‌ی مواد شرکت‌کننده در آن در یک فاز هستند، تعادل همگن نام دارد. مانند تعادل $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ که همه‌ی مواد شرکت‌کننده در آن گازی شکل هستند. در اینجا با یک تعادل ناهمگن سروکار داریم که شامل دو فاز جامد و گازی است. قبلاً نیز در تعادل‌های فیزیکی، با مواردی از تعادل‌های ناهمگن آشنا شدیم که شامل تغییر حالت بودند، مانند تعادل «مایع - بخار».

تعادلی قبلی است، خیلی بالاتر است). دما را تا 80°C بالا می‌بریم. در اینجا می‌بینیم که فشار گاز به تدریج کاهش می‌یابد تا سرانجام در 19° میلی‌متر جیوه متوقف می‌شود. کاهش فشار گاز دلیل بر مصرف مقداری CO_2 و ترکیب شدن آن با CaO است. متوقف شدن بعدی آن نیز نشانه‌ای از رسیدن به حالت تعادل است.

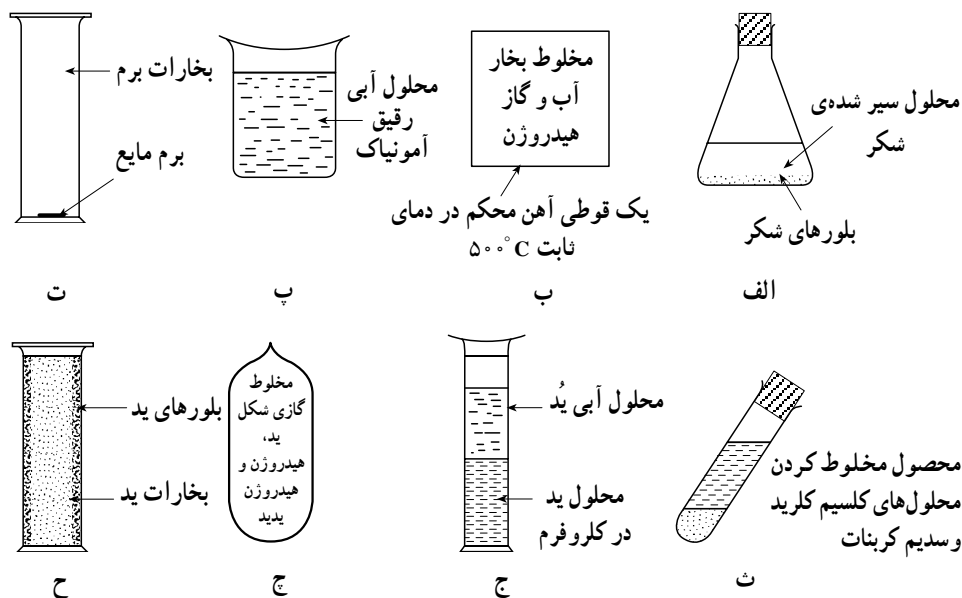


بدین‌سان می‌بینیم که از هر طرف شروع کنیم، به نتیجه یکسان و فشار ثابت گاز می‌رسیم. یعنی به شرایطی که در مقیاس ماکروسکوپی اثری از تغییر در آن مشاهده نمی‌شود. به همین دلیل می‌گوییم که حالت تعادلی برقرار شده است.

نتیجه‌ای که از مجموع مثال‌های گوناگون مربوط به تعادل‌های شیمیایی می‌گیریم آن است که برای واکنش‌های شیمیایی به همان‌گونه که در مورد تعادل‌های فیزیکی دیدیم، هنگامی که حالت تعادلی برقرار می‌شود، باز هم اعمال میکروسکوپی ادامه می‌یابند، ولی این اعمال چنان توازنی دارند که موجب تغییرهای ماکروسکوپی نمی‌شوند.

فعالیت ۸-۱: شکل‌های ۸-۱۱ را که نمایشگر مثال‌های گوناگون حالت‌های تعادلی است، بررسی کرده، در هر مورد:

- (الف) فرآیندهای رفت و برگشت تشکیل‌دهنده‌ی تعادل دینامیک را مشخص کنید.
 (ب) خواص ماکروسکوپی ثابت را مشخص کنید.



شکل ۸-۱۱- تمرین برای بررسی حالت‌های گوناگون تعادل

۵-۸- عوامل مؤثر بر وضعیت یک تعادل

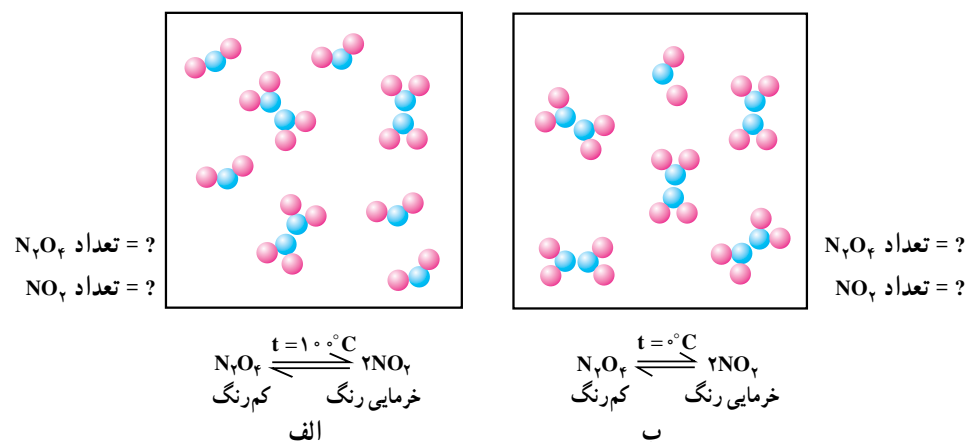
وضعیت تعادل به وسیله‌ی شرایطی همچون دما، غلظت و فشار که بر آن تعادل حاکم هستند، مشخص می‌شود. هنگامی که هر یک از این شرایط تغییر کند، تعادل به هم می‌خورد و یک وضعیت تعادلی جدید برقرار می‌شود که در آن شرایط جدیدی حاکم است. برای مثال، غلظت و فشار هر یک

از مواد شرکت کننده در تعادل مقدار جدیدی به خود می گیرند.

از آنجا که تعادل شیمیایی، تعادلی پویا و دینامیک است، باید نسبت به شرایط حاکم بر واکنش حساس باشد و به ازای تغییر هر یک از آن شرایط از خود عکس العمل نشان دهد. فکر می کنید چه عواملی می تواند روی وضعیت تعادل اثر کند؟ دما، غلظت و فشار عوامل اصلی هستند که بر سرعت واکنش تأثیر دارند. می دانیم تعادل هنگامی حاصل می شود که سرعت واکنش های رفت و برگشت با هم برابر شود. پس هر عاملی که سرعت یکی از واکنش های رفت یا برگشت را تغییر دهد، می تواند بر وضعیت تعادل اثر بگذارد و آن را به سمت راست یا چپ جابه جا کند. منظور از جابه جایی تعادل به سمت چپ، افزایش غلظت مواد اولیه است.

۸-۵-۱ اثر تغییر دما بر وضعیت تعادل: در آزمایش تعادل $N_2O_4 - NO_2$ مطابق

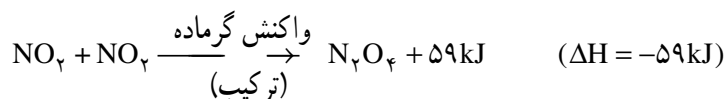
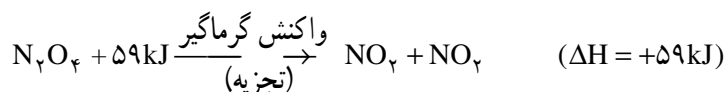
شکل ۸-۷-ب، دیدیم که ظرف محتوی مخلوط تعادلی در صفر درجه خیلی کم رنگ است. این واقعیت می رساند که این ظرف در این شرایط محتوی مقدار زیادی مولکول های بی رنگ N_2O_4 و مقدار کمی مولکول های خرمایی رنگ NO_2 است. با افزایش تدریجی دما تا $10^\circ C$ ، بر شدت رنگ خرمایی افزوده می شود. ثابت شدن دما در این درجه نیز موجب ثابت شدن شدت رنگ خرمایی می شود و این به معنی ثابت شدن یک خاصیت مهم ماکروسکوپی است. این تغییر نشان می دهد که افزایش دما تعادل را در جهت تشکیل مقدار بیش تری NO_2 جابه جا می کند. بجاست که دو تعادل مزبور را که در آب $10^\circ C$ و آب $10^\circ C$ برقرار شده بود، به دو وضعیت و دو شکل زیر نمایش دهیم (شکل های ۸-۱۲-الف و ب).



شکل ۸-۱۲- نمایش تعادل بین NO_2 و N_2O_4 در دو دمای متفاوت

— بررسی تعادل $NO_2 - N_2O_4$ از دید انرژی و واکنش: واکنش $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ با

افزایش دما به سمت راست و با کاهش دما به سمت چپ جابه جا می شود. با توجه به آموخته های قبلی در فصل های ۵ و ۷، هرگاه گرمای واکنش رفت یا برگشت را به روش مناسب بسنجیم و مقدار آن را مانند یک کمیّت در معادله ی شیمیایی وارد کنیم، خواهیم داشت :



در واکنش رفت یک مول از مولکول های N_2O_4 با صرف ۵۹ کیلوژول انرژی می توانند به دو مول مولکول های NO_2 تجزیه شوند. این انرژی برای شکستن پیوند کووالانسی یگانه در مولکول های NO_2 و تبدیل آن ها به مولکول های NO_2 به مصرف می رسد. در واکنش برگشت نیز دو مول از مولکول های NO_2 می توانند با یکدیگر ترکیب شوند و یک مول از مولکول های NO_2 پدید آورند، که طی این واکنش ۵۹ کیلوژول انرژی از تشکیل پیوند کووالانسی یاد شده میان اتم های نیتروژن مورد اشاره آزاد می شود. نتیجه ی مهمی که از این آزمایش و آزمایش های تعادلی مشابه می گیریم آن است، که در یک تعادل که قاعدتاً واکنش رفت آن گرماگیر و دیگری گرماده است، هرگاه دما را بالا ببریم، تعادل در جهت واکنش گرماگیر جابه جا می شود تا در مقام مصرف کردن گرمای تحمیل شده برآید و هرگاه دما را پایین بیاوریم (مخلوط واکنش را سرد کنیم)، تعادل در جهت واکنش گرماده جابه جا می شود تا در صدد جبران گرمای از دست رفته باشد. در پایان خاطر نشان می سازیم که مطابق قرارداد، هرگاه معادله ی تعادل به صورت زیر نوشته شود:



منظور آن است که واکنش رفت گرماگیر بوده و ۵۹ کیلوژول انرژی مصرف می کند. بدیهی است که واکنش برگشت عکس این شرایط را دارد.

۲-۵-۸- اثر تغییر غلظت بر وضعیت تعادل

مثال ۱- اثر تغییر غلظت بر تعادل به صورت محلول در آب: برای بررسی اثر غلظت بر تعادل، بجاست که از یک واکنش تعادلی ساده قابل انجام در آزمایشگاه استفاده کنیم. یون های آهن (III) معروف به یون فریک (Fe^{3+}) با یون های تیوسیانات (SCN^-) در محیط آبی واکنش تعادلی زیر را با یکدیگر دارند:

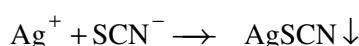


یون آهن (III) را می توان از حل کردن آهن (III) کلرید در آب فراهم کرد. یون تیوسیانات نیز از حل کردن پتاسیم تیوسیانات، KSCN ، یا آمونیم تیوسیانات، NH_4SCN ، در آب به دست می آید. تنها جزء رنگین شرکت کننده در تعادل که به شدت رنگین است، یون تیوسیانات آهن (III) است. بنابراین، زیاد شدن شدت رنگ محلول را نشانه ای از افزایش غلظت این یون می دانیم. شکل ۱۳-۸ الف چهار بشر را نشان می دهد.

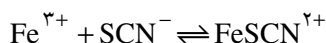
ظرف سمت راست شامل اندکی از یون های Fe^{3+} و SCN^- بوده است. این یون ها مطابق معادله فوق حالت تعادلی به وجود آورده و رنگ قرمز قهوه ای کم رنگی پدید آورده اند. در ظرف دوم از سمت راست تصویر، مقدار اضافی از یون های بی رنگ SCN^- افزوده ایم، محلول تعادلی به رنگ

قرمز پررنگ درآمده است. افزایش شدت رنگ در اینجا نشانی از جابه‌جا شدن تعادل به سمت راست و افزایش غلظت FeSCN^{2+} رنگین است. در ظرف سوم از سمت راست تصویر، مقدار اضافی از یون‌های Fe^{3+} افزوده‌ایم. باز هم مخلوط تعادلی به رنگ قرمز پررنگ درآمده است. تا اینجا به این نتیجه می‌رسیم که افزایش غلظت SCN^- و یا افزایش غلظت Fe^{3+} باعث برهم زدن تعادل و افزایش سرعت واکنش چپ به راست برای یک مدت کوتاه، و سپس رسیدن به تعادل جدید و رنگ جدید است که غلظت محصول عمل در آن بیش‌تر است.

در ظرف چهارم که در سمت چپ تصویر شکل الف است، مقداری نقره نترات ریخته شده است تا از غلظت یون‌های SCN^- کاسته شود. می‌دانیم که یون‌های تیوسیانات با یون‌های نقره رسوب سفید نقره تیوسیانات پدید می‌آورند.



در این آزمایش می‌بینیم که محلول تقریباً بی‌رنگ می‌شود، که خود نشانی از جابه‌جا شدن تعادل قبلی به سمت چپ است.



به عبارت دیگر، یون‌های قرمز رنگ FeSCN^{2+} که قبلاً در محلول تعادلی وجود داشتند، به نسبت زیادی به یون‌های بی‌رنگ SCN^- و زرد رنگ Fe^{3+} تجزیه شدند تا در مقام جبران کمبود یون‌های SCN^- مصرف شده به وسیله Ag^+ برآیند.

مجموعه آزمایش‌های شکل ۸-۱۳ الف می‌رسانند که هرگاه غلظت مواد اولیه را افزایش دهیم، تعادل به سمت راست جابه‌جا می‌شود و بر غلظت محصولات افزوده می‌شود و هرگاه آن‌ها را کاهش دهیم، تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود تا به نحوی کمبود حاصل را جبران کند.

پرسش ۸-۱: درباره‌ی اثر تغییر دما بر واکنش تعادلی $(\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-)$: مقداری نمک پتاسیم تیوسیانات و آهن (III) کلرید را در آب مقطر حل کرده، آن را در دو لوله آزمایش می‌ریزیم. در هر دو لوله یک تعادل شامل محلول رنگینی با شدت یکسان خواهیم داشت. آنگاه یکی از آن دو لوله را مطابق شکل ۸-۱۳ ب در آب یخ و دیگری را در آب گرم قرار می‌دهیم. می‌بینیم که مخلوط تعادلی در آب یخ قرمز پررنگ می‌شود. این فرآیند را توجیه کنید.

مثال ۲- اثر تغییر غلظت بر سیستم گازی: می‌توان مثال قبلی تعادل $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ را از نظر نقش تغییر غلظت مورد مطالعه قرار داد. در اینجا همه مواد شرکت‌کننده در واکنش در دمای آزمایش (مثلاً 425°C) گازی شکل هستند. هرگاه بر این سیستم گازی که بنفش رنگ است، از خارج مقداری گاز هیدروژن وارد کنیم، ملاحظه خواهیم کرد که از شدت رنگ بنفش کاسته شده و سپس پایدار می‌ماند. تغییر مزبور در خواص ماکروسکوپی حاکی از کاهش غلظت I_2 و افزایش غلظت HI است. این واقعیت می‌رساند که تعادل مزبور برای چند لحظه به هم خورده و بر سرعت واکنش رفت افزوده شده است. با افزایش غلظت مولکول‌های HI ، احتمال تجزیه آن و انجام گرفتن واکنش برگشت نیز بیش‌تر می‌شود. در نتیجه بر سرعت واکنش برگشت اضافه شده تا اینکه یک تعادل



الف) افزایش غلظت هر یک از یون‌های واکنش دهنده موجب افزایش غلظت محصول رنگین و پررنگ شدن محلول تعادلی می‌شود. کاهش غلظت این یون‌ها اثر عکس دارد.



ب) افزایش دما موجب کاهش غلظت محصول رنگین و کم‌رنگ شدن محلول تعادلی می‌شود.

شکل ۸-۱۳

با وضعیت تازه و غلظت‌های جدید فراهم می‌شود. در این تعادل، غلظت مولکول‌های HI بیش‌تر است. هرگاه آزمایش را مجدداً تکرار کنیم و به‌جای گاز هیدروژن (H_2)، بر غلظت بخارات ید (I_2) بیفزاییم، باز هم خواهیم دید که وضعیت تعادل به هم خورده و در جهت تشکیل مقدار بیش‌تری از HI پیش می‌رود تا مقداری از بخارات ید اضافه شده را مصرف کند.

پرسش ۲-۸: هرگاه عکس آزمایش‌های مزبور را انجام دهیم و مقدار بیش‌تری HI در مخلوط

تعادلی وارد کنیم، چه تغییری را در خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی آن پیش‌بینی می‌کنید؟

۳-۵-۸- اثر تغییر فشار بر تعادل: چنانچه فشار گاز درون یک مخزن زیاد باشد از متراکم‌تر بودن مولکول‌های گاز در آن مخزن خبر می‌دهد. وقتی مولکول‌های یک گاز در یک مخزن متراکم‌تر باشند، در واحد زمان، ضربه‌های بیش‌تری بر جدار آن وارد می‌کنند و در نتیجه فشار بیش‌تری بر جدار ظرف وارد می‌شود. بدین ترتیب می‌توان گفت که در دمای ثابت، فشار یک گاز موجود در یک مخزن با تراکم مولکول‌های گازی و به اصطلاح غلظت گاز متناسب است. به همین دلیل می‌توان استنباط کرد آنچه را که درباره‌ی اثر تغییر غلظت بر جابه‌جایی سیستم تعادلی صدق می‌کند، درباره‌ی تغییر فشار در سیستم‌هایی که شامل گاز هستند، نیز صادق است.

مثال ۳: برای درک این نکته که چگونه تغییر فشار باعث جابه‌جایی تعادل می‌شود، آزمایش

زیر را روی سیستم گازی $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ انجام می‌دهیم.

در یک آزمایش مطابق شکل ۱۴-۸-الف، مخلوطی به نسبت ۳ مول N_2O_4 و ۴ مول NO_2 در یک استوانه وجود دارد که شدت رنگ مشخصی دارد. حال با پایین آوردن پیستون و اعمال فشار، حجم گاز را به نصف می‌رسانیم. در ابتدا بر شدت رنگ خرمایی افزوده می‌شود (شکل ۱۴-۸-ب). زیرا همان تعداد مولکول‌های رنگین NO_2 در نصف حجم قبلی متراکم شده‌اند. جالب اینکه پس از گذشتن زمان کوتاهی، از شدت رنگ کاسته می‌شود (شکل ۱۴-۸-ج)، و این خود نشانه‌ای از ایجاد تغییر در این سیستم تعادلی است به نحوی که از تعداد مولکول‌های رنگین NO_2 کاسته شده و بر تعداد مولکول‌های بی‌رنگ N_2O_4 افزوده شده است. به عبارت دیگر، افزایش فشار (و یا کاهش حجم همان مقدار گاز) در این مخلوط تعادلی باعث جابه‌جا شدن تعادل $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ به سمت چپ شده است.

پرسش ۳-۸: مخلوط تعادلی گازهای $N_2O_4 - NO_2$ به رنگ معین را در یک سرنگ

شیشه‌ای یا پلاستیکی بزرگ وارد می‌کنیم و دهانه‌ی خروجی آن را محکم می‌بندیم.

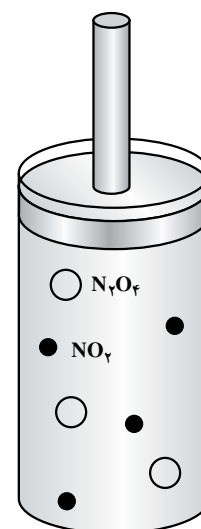
پیستون را به طرف خارج می‌کشیم و حجم مخلوط را تا دو برابر افزایش می‌دهیم (فشار کلی مخلوط گازی را به نصف می‌رسانیم). تغییر رنگ حاصل را پیش‌بینی کرده و آن را از دید مولکولی توجیه کنید.

بجاست که تغییر حاصل از افزایش فشار بر تعادل گازی $N_2O_4 - NO_2$ را با تغییر حاصل از

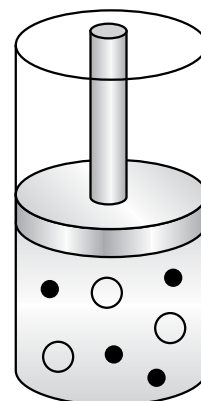
کاهش فشار بر این تعادل، از دید مولکولی مقایسه کنیم.

هنگامی که حجم مخلوط تعادلی گازی را از طریق اعمال فشار کاهش دهیم، واکنش تا حدودی

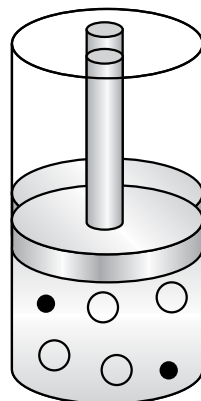
در جهت کاهش تعداد کل مولکول‌های گازی پیش می‌رود تا این تعداد با فضای کوچک تحمیل شده متناسب باشد.



الف) تعادل اولیه

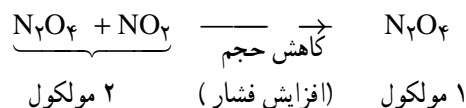


ب) به هم خوردن تعادل

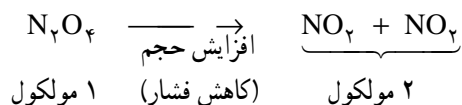


ج) برقرار شدن تعادل جدید

شکل ۱۴-۸



و هرگاه حجم مخلوط تعادلی گازی را از طریق کاهش فشار افزایش دهیم، واکنش تا حدودی در جهت افزایش تعداد کل مولکول‌های گازی پیش می‌رود تا متناسب با فضای بزرگ تحمیل شده باشد.



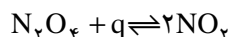
بدیهی است که پس از به هم خوردن سرعت‌ها، جابه‌جایی انجام گرفته و یک تعادل جدید با سرعت‌های رفت و برگشت یکسان برقرار می‌شود.

۸-۶- اصل لوشاتلیه

لوشاتلیه دانشمند فرانسوی^۱ با استفاده از یافته‌های حاصل از انواع گوناگون آزمایش‌های مربوط به تغییر وضعیت تعادل دینامیک به نظام جالبی دست یافت. او به کمک این نظام توانست جهت جابه‌جایی وضعیت تعادل را بر اثر تغییر دما، غلظت و فشار پیش‌بینی کند. چون نظام مزبور در موارد شیمیایی و فیزیکی بسیار زیادی صدق کرد، به اصل لوشاتلیه معروف شد. متن اصل لوشاتلیه را می‌توان به صورت زیر نوشت:

اگر بر یک تعادل دینامیک، تغییری تحمیل شود، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که اثر تغییر تحمیل شده را جبران کرده و آن را به حداقل برساند. برای درک بهتر این بیان به مثال‌های تجربی زیر توجه کنید:

۸-۶-۱ اثر تغییر دما و اصل لوشاتلیه: مخلوط تعادلی $N_2O_4 - NO_2$ را که با آن آشنا هستیم، مثال می‌زنیم. این مخلوط تعادلی در آب سرد کم‌رنگ و در آب گرم پررنگ است. همان‌طور که می‌دانیم، واکنش رفت گرماگیر و واکنش برگشت گرماده است.



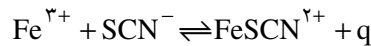
افزایش دما، مطابق اصل لوشاتلیه، تغییری است که بر تعادل تحمیل می‌شود. بر اثر آن تعداد بیش‌تری از مولکول‌های N_2O_4 مقداری از انرژی گرمایی داده شده را جهت درهم‌شکستن پیوندهای خود مصرف کرده و به تعداد بیش‌تری از مولکول‌های NO_2 تبدیل می‌شوند. بنابراین، این مخلوط تعادلی مقداری از گرمای تحمیل شده را جذب می‌کند و به سمت راست جابه‌جا می‌شود. پررنگ شدن مخلوط تأییدی بر این جابه‌جایی است.

سرد کردن نیز مفهوم گرفتن گرما را دارد و تعادل باید به نحوی تغییر وضعیت دهد تا در مقام جبران گرمای جذب شده و به عبارتی ناپدید شده، برآید.

پیوند یافتن تعداد بیش‌تری از مولکول‌های NO_2 و تشکیل مولکول‌های N_2O_4 انرژی گرمایی موردنیاز را فراهم می‌کند. بنابراین، تعادل به نسبت بیش‌تری به سمت چپ جابه‌جا می‌شود.

^۱ - Henry Le Chatelier (1850-1936)

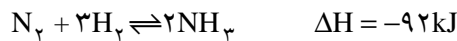
پرسش ۴-۸ : با تعادل زیر آشنا هستید :



می‌دانیم کاهش دمای این تعادل موجب افزایش شدت رنگ قرمز، و افزایش دمای آن باعث کم‌رنگ شدن مخلوط تعادلی می‌شود. این رویدادها را از نظر اصل لوشاتلیه توجیه کنید.

پرسش ۵-۸ : معادله واکنش اصلی تهیه آمونیاک در کارخانه‌ی کود شیمیایی شیراز به قرار

زیر است :



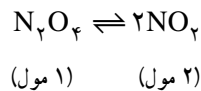
با فرض ثابت بودن سایر شرایط، پیش‌بینی کنید که آیا بالا بردن دما در این تعادل، از نظر

اقتصادی به نفع یا به ضرر است؟

۲-۶-۸ اثر تغییر فشار و اصل لوشاتلیه

مثال ۱- تعادل گاز-گاز: کاربرد اصل لوشاتلیه در جابه‌جایی تعادل ناشی از تغییر فشار

تحلیل شده در مورد تعادل :



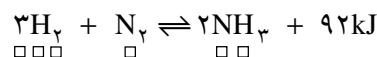
در بخش ۳-۵-۸ به تفصیل بررسی شد. این تعادل با افزایش فشار به سمت چپ جابه‌جا می‌شود تا مقداری از فشار تحمیل شده را بکاهد. چرا؟ بالعکس، این تعادل در صورت کاهش فشار، به سمت راست جابه‌جا می‌شود تا اثر کاهش فشار تحمیل شده را جبران کند. چرا؟

با توجه به آزمایش‌ها و تحلیل‌های گذشته می‌توان به دو قاعده‌ی زیر در مورد تعادل‌های گازی که در آن‌ها تعداد کل مول‌های سمت چپ و راست متفاوت است، دسترسی پیدا کرد.

۱- هنگامی که فشار وارد شده بر یک تعادل گازی کاهش یابد، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که تعداد مول‌های گازی افزایش یابد (در مثال بالا از یک مول به دو مول).

۲- هنگامی که فشار وارد بر یک تعادل گازی افزایش یابد، تعادل طوری جابه‌جا می‌شود که تعداد مول‌های گازی کاهش یابد (در مثال بالا از دو مول به یک مول).

مثال ۲- تعادل مربوط به سنتز گاز آمونیاک برای صنایع کودسازی: این تعادل در مجاورت کاتالیزگر و دمای مناسب، به صورت زیر است :



با توجه به اصل لوشاتلیه :

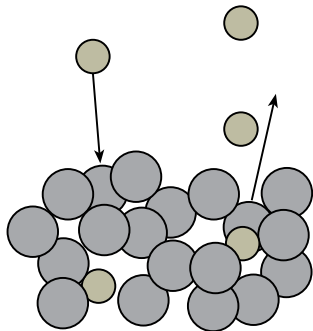
۱- افزایش فشار این تعادل را به کدام سو جابه‌جا می‌کند؟ چرا؟

۲- بدون توجه به سایر عوامل، افزایش دما تعادل را به کدام سو می‌کشاند؟ چرا؟

مثال ۳- در تعادل محلول-گاز: در تهیه‌ی نوشابه‌های گازدار، می‌دانیم که هرچه بر فشار

گاز کربن دی‌اکسید بیفزاییم، به نسبت بیش‌تری در فاز مایع حل می‌شود. می‌توان افزایش حلالیت یک گاز را به وسیله‌ی فشار، در چارچوب مفاهیم تعادل دینامیک میان مولکول‌های گاز در محلول، و مولکول‌های گاز در فضای بالای آن تفسیر کرد. شکل ۱۵-۸ الف محلول سیرشده به وسیله‌ی یک گاز را در فشار معمولی به نمایش می‌گذارد. سرعت ورود مولکول‌های گاز در محلول برابر

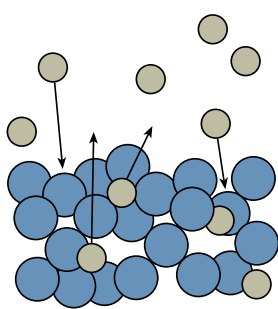
سرعت خروج آن‌ها از محلول است. هرگاه مطابق شکل ۱۵-۸-ب، فشار گاز افزایش یابد، بر سرعت ورود مولکول‌های گاز به محلول افزوده می‌شود، زیرا برخورد این مولکول‌ها با سطح مایع بیش‌تر می‌شود. نتیجه آنکه غلظت گاز در محلول افزایش یافته و تعداد بیش‌تری از مولکول‌های حل شده برای آزاد شدن و خروج از محلول فراهم می‌آیند. بنابراین تعادل جدیدی برقرار می‌شود که در آن هر دو سرعت ورود و خروج یکسان بوده و غلظت گاز در محلول بیش‌تر است.



الف) در فشار معمولی

مطابق اصل لوشاتلیه، افزایش فشار یک گاز که در تماس با محلول است، نوعی تحمیل بر تعادل موجود به‌شمار می‌رود. بنابراین وضعیت تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که از تعداد مولکول‌های گاز موجود در فضای بالای محلول کاسته شود (بخشی از گاز در محلول حل می‌شود).

پرسش ۶-۸: با باز کردن در بطری نوشابه گازدار، حباب‌های فراوانی در محلول پدید می‌آیند که به سرعت به سوی فضای بالای آن صعود می‌کنند. این رویداد را مطابق اصل لوشاتلیه توجیه کنید.



ب) در فشار بیش‌تر

۳-۶-۸- آیا تغییر فشار همیشه وضعیت تعادل را تغییر می‌دهد؟ تعادل $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ را که در دمای بالا (مثلاً 425°C) برقرار می‌شود، در نظر می‌گیریم. تعداد کل مول‌های گاز سمت چپ در معادله، برابر تعداد کل مول‌های گاز سمت راست است. بنابراین هرگاه فشار را افزایش یا کاهش دهیم، تعادل به سمت راست یا چپ جابه‌جا نمی‌شود. زیرا از این طریق نمی‌تواند اثر فشار تحمیل شده را کاهش دهد. این مثال و مثال‌های مشابه می‌رسانند که هرگاه تعداد کل مول‌های گازی در دو طرف واکنش تعادلی یکسان باشد، تغییر فشار موجب تغییر وضعیت تعادل نمی‌شود.

۷-۸- اثر کاتالیزگر بر تعادل شیمیایی

در فصل هفتم دیدیم که نقش کاتالیزگر در واکنش‌ها آن است که با فراهم کردن مسیری که نیاز به انرژی فعالسازی کم‌تری دارد، بر سرعت واکنش می‌افزاید و طی کردن راه میان‌مواد اولیه و محصولات عمل را آسان می‌کند. چون طی کردن همین راه آسان و کم‌انرژی به وسیله‌ی عمل عکس نیز امکان‌پذیر است، از این‌رو سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت به یک نسبت افزایش می‌یابد. آزمایش، صحت این استدلال را تأیید می‌کند.

هر گاه برخی آزمایش‌های تعادل را یک‌بار بدون کاتالیزگر و بار دوم با کاتالیزگر انجام دهیم، می‌بینیم که حالت تعادل در هر دو مورد یکی است و غلظت هر ماده در هر دو آن‌ها یکسان است. کاتالیزگر فقط سرعت رسیدن به حالت تعادل را افزایش می‌دهد.

۸-۸- اهمیت بررسی کمی تعادل‌های شیمیایی

بررسی‌های قبلی درباره تعادل، جنبه کیفی داشت. دانستن‌هایی که تاکنون به‌دست آمد، شما را به‌عنوان افراد آگاه از صنایع شیمیایی تا این حد قادر می‌سازد که به‌طور کیفی از اصل لوشاتلیه برای پیش‌بینی احتمالات جا به جایی تعادل و تغییر غلظت مواد در آن استفاده کنید. بدین ترتیب توانایی پاسخ دادن به پرسش‌های مهمی مانند «اثر عواملی همچون تغییر غلظت، فشار و دما چیست؟» و

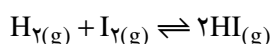
شکل ۱۵-۸- تأثیر افزایش فشار بر تعادل محلول-گاز

«چگونه می‌توان واکنش را کنترل کرد و در جهت مورد نظر پیش برد؟» را پیدا می‌کنید. ولی هنوز نمی‌توانید به پاسخ این سؤال مهم برسید که اگر واکنش آغاز شود، در چه غلظتی از مواد واکنش دهنده و مواد حاصل، واکنش ظاهراً متوقف می‌شود و تعادل برقرار می‌شود.

در این بخش با ابزار مهمی به نام قانون تعادل و ثابت تعادل آشنا خواهید شد که به وسیله آن می‌توانید به پاسخ سؤال مزبور برسید، و از جدول داده‌های مربوط به ثابت‌های تعادل به دانستن‌های فراوانی درباره‌ی میزان تأثیر هر یک از عوامل جابه‌جا کننده تعادل دست یابید.

۹-۸- ثابت تعادل

واکنش تعادلی زیر را که پژوهش‌های فراوان کمی درباره‌ی آن انجام گرفته، در نظر می‌گیریم.



جدول ۸-۱ نتیجه یکی از این پژوهش‌ها را نشان می‌دهد. داده‌های این جدول مربوط به غلظت‌های تعادلی هیدروژن، ید و هیدروژن یدید است که از سه حالت تعادلی گوناگون به دست آمده است. آزمایش‌های مربوط به این حالت‌های تعادلی در ظرف سر بسته و در دمای 45°C انجام گرفته است. غلظت‌ها در هر مورد به صورت مول بر لیتر بیان شده که با نماد [] مشخص شده است.

جدول ۸-۱ - غلظت‌های تعادلی مواد و ثابت‌های تعادل مربوط به سه آزمایش در دمای ثابت 45°C

ثابت تعادل	هنگام برقراری تعادل			لحظه‌ی آغاز		
	HI لیتر/مول	I _۲ لیتر/مول	H _۲ لیتر/مول	I _۲ لیتر/مول	H _۲ لیتر/مول	
$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K$						
۵۰/۶	۰/۹۴۴	۰/۰۲	۰/۸۸	۰/۵۰	۱/۳۵	آزمایش ۱
۵۰/۷	۱/۵۷	۰/۰۹	۰/۵۴	۰/۸۸	۱/۳۵	آزمایش ۲
۵۱/۲	۲/۲۵	۰/۴۳	۰/۲۳	۱/۶۱	۱/۳۵	آزمایش ۳
۵۰/۸						میانگین

ستون‌های اول و دوم غلظت مواد اولیه را در لحظه‌ی آغاز و پیش از شروع بر هم کنش‌ها نشان می‌دهد. ستون‌های سوم، چهارم و پنجم شامل غلظت هر یک از مواد H_۲، I_۲ و HI پس از برقراری تعادل است. بررسی دقیق این جدول چند نکته زیر را می‌رساند:

- ۱- در این آزمایش‌ها مقدار ثابتی از هیدروژن و مقادیر متغیری از ید گرماداده شده است. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهند که هر چه بر غلظت یکی از مواد اولیه (I_۲) افزوده شود، واکنش به سمت راست جابه‌جا شده، و بر غلظت محصول عمل (HI) اضافه می‌شود (اصل لوشاتلیه).
- ۲- هرگاه مطابق داده‌های آخرین ستون که زیر عنوان «ثابت تعادل» معرفی شده است، غلظت

مولی محصولات عمل و مواد اولیه را در کسر $\frac{[H_2][HI]^2}{[H_2][I_2]}$ جایگزین کنیم، در دمای ثابت و در همه‌ی

احوال، کم و بیش به عدد ثابت ۵۰/۸ می‌رسیم. بنابراین، می‌توان نوشت:

$$\frac{[H_2]^2}{[H_2][I_2]} = 50/8 = K \quad (\text{ثابت تعادل در دمای } 450^\circ\text{C}):$$

ثابت تعادل یک مقدار عددی است که از نوعی رابطه‌ی میان غلظت محصولات و مواد اولیه در دمای معین به دست می‌آید. بدیهی است که عکس نسبت موجود در این کسر نیز عددی است ثابت $(\frac{1}{50/8})$ ، ولی رسم بر این است که همیشه محصولات عمل در صورت و مواد اولیه در مخرج کسر قرار بگیرند.

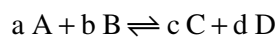
۳- نکته سوم که جلب توجه می‌کند آن است که ضریب ۲ مربوط به تعداد مول‌های HI در

معادله، به صورت توان ۲ در بالای غلظت HI در می‌آید. هرگاه چنین نکنیم و مثلاً نسبت‌های $\frac{[H_2]}{[H_2][I_2]}$

یا $\frac{2HI}{[H_2][I_2]}$ را در نظر بگیریم، هرگز به عدد ثابت و نظام مشترکی برای یافته‌های تجربی آزمایش‌های مزبور نمی‌رسیم.

۱۰-۸- قانون تعادل‌های شیمیایی

تحقیق فوق در مورد واکنش تعادلی $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ و تحقیق‌های گوناگون دیگر در ارتباط با تعادل‌های مختلف ما را به یک تعمیم کلی می‌رساند که به قانون تعادل‌های شیمیایی معروف است. طبق این قانون، برای واکنش کلی:



که در آن حروف کوچک نماینده‌ی ضریب مواد در معادله واکنش، و حروف بزرگ نماینده‌ی مواد اولیه و محصولات عمل هستند، به هنگام برقراری تعادل، رابطه‌ی زیر بین غلظت‌های مواد تولید شده یعنی C و D و غلظت‌های مواد اولیه یعنی A و B برقرار است:

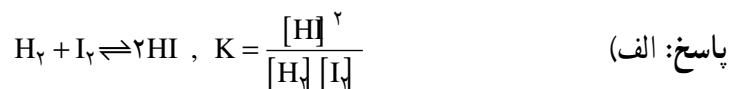
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad \text{مقدار ثابت تعادل در دمای ثابت برابر است با:}$$

مثال‌های زیر در ارتباط با قانون تعادل و ثابت آن است.

مثال ۴: جدول زیر نسبت ترکیب یک مخلوط تعادلی را در 485°C نشان می‌دهد:

مقدار HI (مول)	مقدار I_2 (مول)	مقدار H_2 (مول)	
۰/۱۷۲۰	۰/۰۲۸۴	۰/۰۲۲۶	مخلوط اول
۰/۱۷۸۰	۰/۰۴۰۶	۰/۰۱۶۷	مخلوط دوم

الف) معادله‌ی واکنش و رابطه‌ی ثابت تعادل مربوط را بنویسید.
 ب) مقدار K را برای هر یک از دو مخلوط تعادلی بنویسید. فرض کنید که حجم این مخلوط ۱ لیتر است.



ب) مخلوط اول:

$$K_1 = \frac{(0/172)^2}{(0/0226) \times (0/0284)} = \frac{(0/02958)}{0/0226 \times 0/0284} = \boxed{46/07}$$

مقدار K را برای مخلوط ب، خودتان حساب کنید.

مثال ۵: مخلوطی از هیدروژن و ید تا $49^\circ C$ حرارت داده شده است. محاسبه نشان می‌دهد که مقدار K برای واکنش $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ ، برابر ۴۶ است. تعیین غلظت‌های I_2 و HI با واحدهای میلی‌مولار (mM که برابر یک هزارم مولار است) نشان داد که $[I_2] = 3/1 \text{ mM}$ و $[H_2] = 2/7 \text{ mM}$ است. غلظت H_2 را در این مخلوط تعادلی حساب کنید.

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

$$K[H_2][I_2] = [HI]^2$$

$$[H_2] = \frac{[HI]^2}{[I_2]} \times \frac{1}{K} = \frac{(2/7 \text{ mM})^2}{3/1 \text{ mM}} \times \frac{1}{46}$$

$$[H_2] = 0/051 \text{ mM}$$

۱۱-۸- مفهوم ثابت تعادل و مقدار عددی آن

جدول ۲-۸ مثال‌های گوناگون تعادل‌های مختلف، همچنین رابطه‌ی قانون تعادل و ثابت تعادل را نشان می‌دهد. داده‌های این جدول را به دقت بررسی کرده و مقایسه کنید.

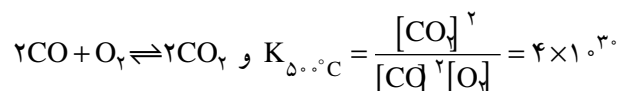
داده‌های جدول ۲-۸ با توجه به آموخته‌های قبلی، چند نکته‌ی مهم را می‌رسانند:

۱- می‌توان از طریق آزمایش و اندازه‌گیری غلظت‌های مولی مواد در یک واکنش تعادلی به مقدار عددی K پی برد.

۲- مقدار K برای یک تعادل بخصوص، در دمای ثابت، کمیّتی ثابت است. تغییر دما مقدار K را تغییر می‌دهد (ردیف‌های ۳ و ۴ را مقایسه کنید).

۳- عدد K ممکن است بزرگ، متوسط یا کوچک باشد. به مثال‌های زیر توجه شود:

الف- مقدار عددی K بزرگ است. در این مورد نتیجه می‌گیریم که غلظت محصولات عمل نسبت به مواد اولیه زیاد است. مثال زیر را از ردیف ۱ جدول ۸-۲ انتخاب می‌کنیم.



جدول ۲-۸ — مشخصات چند واکنش تعادلی

شماره ردیف	تعداد	رابطه‌ی قانون تعادل	دما °C	ثابت تعادل (K)
۱	$2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(g)}$	$\frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}$	۵۰۰	4×10^{-3}
۲	$\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(g)}$	$\frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]}$	۲۵	$1/9 \times 10^{17}$
۳	$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$	$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$	۲۵	۷۹۴
۴	$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$	$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$	۴۲۷	۵۴
۵	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	۵۵	۰/۸۷
۶	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	۲۵	$1/8 \times 10^{-5}$
۷	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$\frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$	۲۵	1×10^{-3}

چون K بسیار بزرگ است، پیش‌بینی می‌کنیم که غلظت محصول نسبت به مواد اولیه باقیمانده نیز بسیار زیاد است. یعنی واکنش رفت پیشرفت بسیار خوبی دارد. از این نکته برای تبدیل گاز سمی CO به CO₂ در لوله‌ی آگروز اتومبیل و در مجاورت مبدل‌های کاتالیزی استفاده می‌کنند.

یادآوری: به این نکته توجه شود که K برای پیش‌بینی میزان پیشرفت واکنش مناسب است و نه سرعت آن. گاهی اتفاق می‌افتد که K برای یک تعادل بسیار بزرگ است ولی رسیدن به حالت تعادلی نیاز به زمان زیاد دارد. برای مثال، واکنش تعادلی فوق در دمای اتاق بی‌نهایت کند است، گرچه مقدار K در آن دما بسیار بزرگ است ($K = 2 \times 10^{91}$).

نتیجه آنکه گاز سمی CO در دماهای معمولی ممکن است برای چندین ساعت و بیش‌تر در فضای پیرامون ما (مانند گاراژهای دربسته و چهارراه‌های پر رفت و آمد) وجود داشته باشد، بدون اینکه با اکسیژن هوا واکنش بدهد.

برای اطمینان یافتن از اینکه یک واکنش در زمان معقول به محصول قابل ملاحظه‌ای می‌رسد، دو شرط زیر باید برقرار شود:

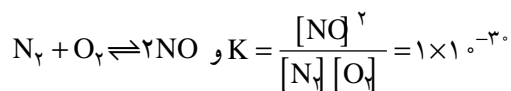
الف) ثابت تعادل بزرگ باشد

ب) سرعت واکنش زیاد باشد

البته می‌دانیم که برای افزایش سرعت، در اغلب موارد، می‌توانیم دما را افزایش دهیم.

ب — مقدار عددی K کوچک است. در اینجا، غلظت محصولات نسبت به مواد اولیه بسیار

کم است. مثال زیر را از ردیف ۷ جدول ۲-۸ انتخاب می‌کنیم.

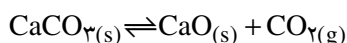


چون K بسیار کوچک است، پیش‌بینی می‌کنیم که میزان محصول NO نسبت به مواد اولیه ناچیز است.

۱۲-۸- ثابت تعادل برای واکنش‌های ناهمگن

بررسی‌های گذشته ما درباره‌ی رابطه‌ی قانون تعادل و محاسبه‌ی مقدار K مربوط به تعادل‌های همگن بود که مخلوط واکنش‌دهنده‌ها و محصولات یک فاز را تشکیل می‌دادند. حال بجاست که تعادل‌هایی را در نظر بگیریم که شامل حداقل دو فاز است.

مثال ۶- سیستم تعادلی جامد-گاز: قبلاً با واکنش تعادلی انجام گرفته در کوره‌ی آهک‌پزی آشنا شدیم که به صورت زیر بود:



رابطه‌ی تعادلی معمولی برای این تعادل نیز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

در اینجا این سؤال مطرح می‌شود که منظور از غلظت مولی مواد جامدی همچون CaO و CaCO₃ چیست و نقش آن‌ها در رابطه‌ی تعادل چگونه است؟ در زیر مفهوم معمولی غلظت مولی را برای CaO به کار می‌بریم. با استفاده از جدول چگالی مواد گوناگون می‌توان بی‌برد که چگالی CaO برابر ۳/۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. بنابراین:

وزن	حجم
۳ / ۳g	۱ cm ^۳
x = ۳۳۰۰g	۱۰۰۰ cm ^۳ (به جای یک لیتر)

از آنجا که وزن یک مول CaO برابر ۵۶ گرم است، بنابراین: $\frac{۳۳۰۰g}{۵۶g} = ۵۹$. با بیان دیگر

می‌توان گفت که غلظت CaO برابر ۵۹ مول بر لیتر است. این مقدار برای نمونه‌های کوچک و بزرگ CaO که در کوره پدید می‌آیند، ثابت است، زیرا مبتنی بر چگالی این ماده است که خود یک ویژگی ذاتی و ثابت برای آن به شمار می‌رود و دچار تغییر قابل ملاحظه‌ای در واکنش نمی‌شود.

تمرین ۱-۸: هرگاه بدانید که چگالی کلسیم کربنات به کار رفته در این واکنش در حدود ۲/۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب است، غلظت مولی آن را حساب کنید.

برای مشخص کردن رابطه تعادلی این واکنش، مجموعه‌ی ثابت‌ها را در یک سوی رابطه قرار می‌دهیم و به ثابت جدیدی می‌رسیم که همانا ثابت تعادل این واکنش است.

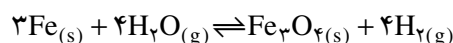
$$K = \frac{[CaQ][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

$$K [CaCO_3] = [CaQ][CO_2] \Rightarrow \frac{K [CaCO_3]}{[CaQ]} = [CO_2]$$

$$K = [CO_2]$$

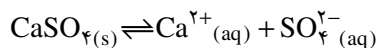
بنابراین، عامل سرنوشت‌ساز در این تعادل فقط گاز کربن دی‌اکسید است. قبلاً نیز دانستیم که فشار این گاز در دمای واکنش مقداری ثابت است. بدیهی است که غلظت مولی این گاز نیز متناسب با فشار آن است.

نتیجه آنکه در این گونه تعادل‌های ناهمگن از شرکت دادن غلظت‌های مولی اجسام جامد شرکت‌کننده در واکنش در عبارت ثابت تعادل، صرف‌نظر می‌شود. این مواد جامد در تعادل شرکت فعال داشته و وجود آن‌ها لازم است ولی از ذکر آن‌ها در رابطه‌ی تعادل صرف‌نظر می‌شود؛ زیرا با مصرف شدن مواد اولیه یا افزایش مواد حاصل، تغییری در غلظت مولی این جامدها حاصل نمی‌شود. پرسش ۸-۸: رابطه‌ی قانون تعادل را برای واکنش بخار آب با آهن گداخته که مطابق معادله‌ی زیر صورت می‌گیرد، بنویسید.



مثال ۷- تعادل جامد - محلول: سنگ معدن گچ در آب اندکی حل شده و می‌تواند محلول

سیر شده‌ای که در حال تعادل با گچ جامد است، پدید آورد.



رابطه‌ی تعادلی این واکنش به صورت زیر درمی‌آید:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]} \Rightarrow K[CaSO_4] = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

و از آنجا که $[CaSO_4]$ ثابت است، خواهیم داشت:

$$K = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

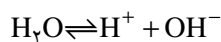
به عبارت دیگر، عوامل متغیر در این تعادل و در دمای ثابت فقط غلظت یون‌های محلول در

آب، یعنی یون‌های Ca^{2+} و SO_4^{2-} است.

مثال ۸: تعادلی که آب در آن نقش یک واکنش‌دهنده را دارد: آزمایش نشان می‌دهد که آب

به نسبت اندک به یون‌های H^+ و OH^- تفکیک می‌شود. این فرآیند تعادلی را به صورت زیر نمایش

می‌دهیم:



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

۱- آزمایش نشان می‌دهد که این عدد ثابت (K) برای تفکیک یونی گچ در آب در $25^\circ C$ برابر 10^{-14} است.

وزن یک مول آب ۱۸ گرم است. یک لیتر آب نیز در دمای اتاق کم و بیش ۱۰۰۰ گرم وزن دارد، بنابراین غلظت مولی آب برابر است با:

$$[H_2O] = \frac{1000g}{18g} = 55.5 \text{ mol/L}$$

در دمای ثابت، غلظت مولی آب ثابت است و با کاهش یا افزایش وزن آب، تغییری در مقدار $[H_2O]$ ایجاد نمی‌شود. بنابراین:

$$K [H_2O] = [H^+][OH^-]$$

و به عبارتی^۱:

$$K = [H^+][OH^-]$$

۱- آزمایش نشان می‌دهد که این عدد ثابت برای تعادل تفکیک آب در دمای ۲۵°C برابر 1×10^{-14} است.

۸-۱ دو مفهوم «واکنش برگشت‌ناپذیر» و «واکنش برگشت‌پذیر» را با ذکر مثال توصیف کنید.

۸-۲ منظور از عبارت «یک واکنش به مرحله‌ی کامل شدن می‌رسد»، چیست؟

۸-۳ یک مثال برای عبارت «هنگام برقراری تعادل، خواص ماکروسکوپی ثابت می‌ماند»، ارائه دهید.

۸-۴ یک قطره آب را در یک شیشه مریخوری خالی می‌ریزم و در آن را محکم می‌بندیم. آیا ممکن است که حالت تعادل برقرار شود؟

۸-۵ یک بلور بزرگ قند را که گوشه آن شکسته است در محلول سیرشده‌ای از آب قند قرار داده‌ایم. پس از مدتی محل شکستگی بلور ترمیم شده ولی بر وزن بلور اضافه نشده است. این پدیده را توجیه کنید.

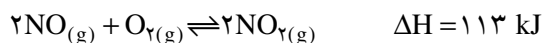
۸-۶ می‌دانید که در تابستان، بدن انسان به علت تعرق خنک می‌شود. با استفاده از اصل تعادل توضیح دهید که چرا در مناطق مرطوب، خنک شدن به سختی صورت می‌گیرد؟

۸-۷ چرا تعادل شیمیایی را «دینامیک» توصیف می‌کنند؟ پاسخ خود را با ذکر یک مثال همراه کنید.

۸-۸ ظرف شیشه‌ای محتوی بخارهای خرمایی رنگ را که اغلب از مولکول‌های NO_2 تشکیل شده، طی یک آزمایش در آب گرم وارد می‌کنیم. می‌بینیم که شدت رنگ تا حد معینی افزایش می‌یابد. در آزمایش دوم همین ظرف را در آب سرد وارد می‌کنیم، می‌بینیم که از شدت رنگ تا مقدار معینی کاسته می‌شود. هر دو پدیده را از دیدگاه مولکولی توجیه کنید.

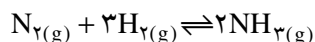
۸-۹ چند قطره محلول محتوای یون تیوسیانات را بر محلول محتوی اندکی از یون‌های آهن (III) می‌ریزم. محلولی به رنگ قرمز پدید می‌آید. یک دانه بلور آمونیم تیوسیانات در محلول می‌اندازیم و هم می‌زنیم، بر شدت رنگ افزوده می‌شود. معادله‌ی واکنش را نوشته و علت پررنگ شدن محلول را بیان کنید.

۸-۱۰ حالت تعادلی زیر را در نظر بگیرید :



هرگاه با مقدار یکسان از NO شروع کنیم، ۳ روش متفاوت برای افزایش محصول NO_2 پیشنهاد کنید.

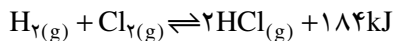
۸-۱۱ تأثیر فرآیندهای زیر بر واکنش تعادلی :



چیست؟

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| (الف) افزایش H_2 | (ب) کاهش N_2 |
| (ج) کاهش NH_3 | (د) افزایش NH_3 |

۱۲-۸ - معادله ی واکنش زیر را در نظر بگیرید،



الف) چهار واقعیت علمی مهم را که از این معادله به ذهن می رسد، بیان کنید.

ب) دو نکته مهم را که این معادله از بیان آن عاجز است، مشخص کنید.

۱۳-۸ - واکنش های تعادلی زیر را در نظر بگیرید،



در هر مورد هرگاه هدف رسیدن به محصول بیش تر باشد، آیا باید فشار را افزایش یا کاهش

دهیم؟ چرا؟ آیا تغییر فشار در مورد واکنش سوّم مؤثر است؟

۱۴-۸ - در صنعت آمونیاک سازی، هرگاه تغییرات زیر اتفاق بیفتد، چه تغییری در محصول

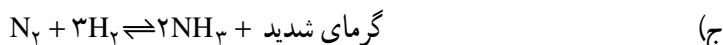
آمونیاک و سرعت تشکیل آن پیش می آید؟

الف) فشار تا ۱۰۰ اتمسفر کاهش یابد.

ب) کاتالیزگر را از محیط واکنش دور می کنیم.

۱۵-۸ - جهت جابه جایی تعادل های زیر را بر اثر افزایش دما (وارد کردن انرژی گرمایی

اضافی) بیان کنید.



۱۶-۸ - واکنش رفت (→) و واکنش برگشت (←) را در هر یک از موردهای قبلی از

نظر گرماده بودن یا گرماگیر بودن مشخص کنید.

۱۷-۸ - هرگاه حجم ظرف دربرگیرنده را در هر یک از حالت های تعادلی زیر افزایش دهیم،

تعادل به کدام سو جابه جا می شود؟

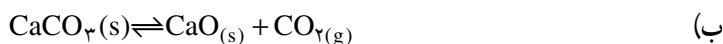


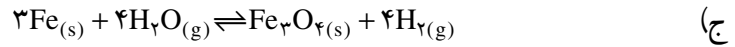
۱۸-۸ - چرا در هر گونه بحثی از تعادل های شیمیایی، غلظت ها را با واحد مول بر لیتر و نه

گرم بر لیتر بیان می کنند؟

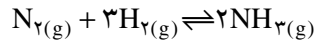
۱۹-۸ - اثر افزایش فشار کلی را بر تعادل های زیر پیش بینی کنید (توجه داشته باشید که

افزایش فشار بر مواد جامد و مایع تغییر چندانی بر حجم آنها ایجاد نمی کند).





۸-۲۰ در واکنش تعادلی آمونیاک سازی



در یک دمای معین، غلظت‌های تعادلی NH_3 ، H_2 و N_2 به ترتیب $0/2$ ، $0/1$ و $0/18$ مول بر لیتر است. مقدار K را حساب کنید.

۸-۲۱ هر گاه ثابت تعادل برای واکنش $2\text{NO}_2_{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4_{(g)}$ در 25°C و فشار یک جو

برابر $1/8 \times 10^{-2}$ ، و غلظت N_2O_4 برابر $4/5 \times 10^{-2}$ مول در لیتر باشد، غلظت NO_2 چقدر است؟

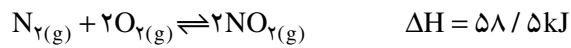
۸-۲۲ رابطه‌ی تعادلی زیر در 25°C برقرار است:

$$\frac{[\text{PCl}_5] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_3]} = 0/05$$

با تغییر هر یک از عوامل زیر، آیا نسبت کسری مزبور تغییر می‌کند؟

الف) حجم ظرف ب) دما ج) غلظت مواد اولیه

۸-۲۳ برای حالت تعادلی زیر:



افزایش دما، آیا بر مقدار K می‌افزاید یا آن را کاهش می‌دهد؟