

بی‌تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می‌برید؛ اما آیا تا به حال به آنچه دیده‌اید، اندیشیده‌اید؟ برای نمونه، آیا از خود پرسیده‌اید که چرا به رغم وجود جریان آب رودخانه، حجم آب درون حوضچه‌های آبی ثابت باقی می‌ماند؟ این ثبات را چگونه می‌توان توجیه کرد؟

## تبادل شیمیایی

## ۲ بخش

گاهی در طبیعت با چشم‌اندازهایی روبه‌رو می‌شوید که به ظاهر ایستا ولی در باطن پویا هستند.



## واحد یادگیری ۹

### موضوع : تعادل

از صفحه ۳۰ تا صفحه ۳۳ کتاب درسی

#### هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم برگشت پذیری آشنا شود.
- ۲- برگشت پذیری فیزیکی را درک کند.
- ۳- با مفهوم تعادل و سامانه تعادلی آشنا شود.
- ۴- با نشانه‌های ظاهری تعادل ها آشنا شود.
- ۵- با تعادل های شیمیایی آشنا شده و مفهوم واکنش های رفت و برگشت را درک کند.
- ۶- تغییر غلظت واکنش دهنده و فراورده را در حین انجام واکنش درک کند.
- ۷- مهارت مقایسه سرعت واکنش رفت و برگشت را با توجه به تعداد مول های مواد در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی رسم سرعت سنج ها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- پویا بودن تعادل را درک کند.

#### فعالیت‌های پیشنهادی

دو ظرف شیشه‌ای یکسان آماده کنید. داخل یکی از آنها آب بریزید و ظرف دیگر خالی باشد. در هر ظرف یک بشر کوچک قرار دهید. روی ظرف دارای آب برچسب واکنش دهنده و روی ظرف خالی برچسب فراورده بچسبانید از ظرف دارای آب، یک بشر پر کرده و در ظرف خالی بریزید و از ظرف خالی، یک بشر داخل ظرف آب بریزید. به این ترتیب مفهوم برگشت پذیری و واکنش های رفت و برگشت را برای دانش آموزان بیان کنید. این کار را آن قدر ادامه دهید تا مقدار آبی که در هر دو ظرف جابه جا می شود یکسان باشد. اکنون از دانش آموزان بخواهید مفهوم برگشت پذیری و تعادل را با هم مقایسه کنند.



## واحد یادگیری ۱۰

موضوع : نمودار و ثابت تعادل  
از صفحه ۳۴ تا صفحه ۳۷ کتاب درسی

### هدف‌های آموزشی

- ۱- توانایی بررسی نمودارهای غلظت - زمان در واکنش‌های تعادلی را در خود تقویت کند.
- ۲- توانایی تشخیص زمان رسیدن به تعادل را از روی نمودار در خود تقویت کند.
- ۳- با عبارت ثابت تعادل آشنا شود.
- ۴- توانایی نوشتن عبارت ثابت تعادل برای واکنش‌های مختلف را در خود تقویت کند.
- ۵- تعادل‌های همگن و ناهمگن را بشناسد.
- ۶- با نحوه نوشتن عبارت ثابت تعادل برای واکنش‌های ناهمگن آشنا شود.
- ۷- با مفهوم غلظت تعادلی آشنا شود.
- ۸- توانایی محاسبه ثابت تعادل را کسب و در خود تقویت کند.

## واحد یادگیری II

موضوع : محاسبه ثابت تعادل و غلظت‌های تعادلی

از صفحه ۳۸ تا صفحه ۴۱ کتاب درسی

### هدف‌های آموزشی

- ۱- ارتباط بین تغییر غلظت‌ها و ضرایب استوکیومتری را در خود تقویت کند.
- ۲- با استفاده از مقدار ثابت تعادل، میزان تغییر غلظت گونه‌های مختلف را حساب کند.
- ۳- غلظت گونه‌های مختلف را در لحظه تعادل محاسبه کند.
- ۴- توانایی محاسبه غلظت گونه‌های مختلف را با استفاده از غلظت تعادلی یک گونه کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی محاسبه غلظت‌های تعادلی را با توجه به مقدار  $K$  کسب و در خود تقویت کند.



## واحد یادگیری ۱۲

### موضوع: تغییر ثابت تعادل و پیش‌بینی جهت پیشرفت تعادل

از صفحه ۴۱ تا صفحه ۴۶ کتاب درسی

#### هدف‌های آموزشی

- ۱- مفهوم ثابت تعادل را درک کند.
- ۲-  $K$  را به عنوان معیاری از میزان پیشرفت واکنش بداند.
- ۳- رابطه بین غلظت واکنش‌دهنده و فراورده را با مقدار عددی  $K$  درک کند.
- ۴- مفهوم تعادل در سمت چپ یا راست است را درک کند.
- ۵- نقش مقدار عددی  $K$  را در کامل بودن واکنش‌ها درک کند.
- ۶- با مفهوم کنترل سینتیکی واکنش‌ها آشنا شود.
- ۷- تبدیل یک واکنش تعادلی به کامل را فرا بگیرد و عوامل آن را بشناسد.
- ۸- با خارج قسمت واکنش آشنا شود و از کاربرد آن آگاه شود.
- ۹- توانایی پیش‌گویی جهت پیشرفت واکنش را با استفاده از خارج قسمت واکنش کسب و در خود تقویت کند.

#### فعالیت‌های پیشنهادی

برای یک واکنش مقدار عددی  $K$  را بدهید و غلظت‌های واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را به دلخواه بیان کنید. حال از دانش‌آموزان بخواهید تا بررسی کنند آیا واکنش در حال تعادل است یا خیر. هنگامی که رابطه  $K$  را نوشتند به آنها یادآور شوید چون این رابطه مربوط به لحظه تعادل است و شما مطمئن نیستید که واکنش به تعادل رسیده یا نه، این رابطه را با  $Q$  نشان دهید و به آن خارج قسمت واکنش بگویید. پس از محاسبه این عدد، از آنها بخواهید درباره چگونگی رسیدن از  $Q$  به  $K$  نظر بدهند. توجه آنها را به کاهش و افزایش غلظت‌ها در واکنش‌های رفت و برگشت جلب کنید.

## واحد یادگیری ۱۳

### موضوع : عوامل مؤثر بر تعادل ۱

از صفحه ۴۶ تا صفحه ۵۰ کتاب درسی

#### • هدف‌های آموزشی

- ۱- با تغییر غلظت به عنوان عاملی در به هم زدن تعادل آشنا شود.
- ۲- مؤثر نبودن تغییر غلظت در مقدار عددی  $K$  را درک کند.
- ۳- نقش کاهش یا افزایش غلظت مواد در جهت جابه جایی تعادل را درک کند.
- ۴- با اصل لوشاتلیه آشنا شود.
- ۵- با اثر تغییر فشار یا حجم بر تعادل آشنا شود.
- ۶- مؤثر نبودن تغییر فشار در مقدار  $K$  را متوجه شود.
- ۷- با نقش تعداد مول‌های گازی در تغییر فشار یک سامانه گازی آشنا شود.

#### • فعالیت‌های پیشنهادی

گاه برای دانش آموزان اتفاق می افتد که پس از مقایسه مقادیر موجود در جدول تغییر غلظت‌ها در تعادل اولیه و ثانویه، در حالتی که اثر افزایش غلظت بررسی می شود، از مقایسه مقادیر تعادل ۱ و ۲ به نتیجه افزایش غلظت‌ها برسند در حالی که مقدار مول ماده اضافه شده را در نظر نمی گیرند. در این شرایط بهتر است جدول به صورت زیر رسم شود.

غلظت در تعادل ۱	
غلظت در لحظه صفر افزایش	
غلظت در تعادل ۲	

در این حالت غلظت در تعادل ۱ را با غلظت اضافه شده جمع می کند و غلظت در لحظه صفر افزایش را به دست می آورد و از مقایسه آن با غلظت در لحظه تعادل ۲ می تواند جهت جابه جایی تعادل را پیدا کرده و به نتیجه دلخواه برسد.



## واحد یادگیری ۱۴

موضوع : عوامل مؤثر بر تعادل ۲  
از صفحه ۵۰ تا صفحه ۵۲ کتاب درسی

### هدف‌های آموزشی

- ۱- با تغییر دما به عنوان عامل برهم زننده تعادل آشنا شود.
- ۲- نقش تغییر دما را در جابه جایی تعادل درک کند.
- ۳- با اثر تغییر دما بر واکنش‌های تعادلی گرماده و گرماگیر آشنا شود.
- ۴- با اثر تغییر دما بر مقدار ثابت تعادل آشنا شود.
- ۵- گرماده یا گرماگیر بودن واکنش را با توجه به مقدار  $K$  در دماهای مختلف تشخیص دهد.

## واحد یادگیری ۱۵

### موضوع : شیمی و زندگی

از صفحه ۵۳ تا صفحه ۵۹ کتاب درسی

#### هدف‌های آموزشی

- ۱- ویژگی‌های نیتروژن را بشناسد و آمونیاک را به‌عنوان یکی از پرکاربردترین ترکیب‌ها بداند.
- ۲- با فرایند هابر آشنا شود.
- ۳- نقش عوامل مؤثر بر فرایند هابر را تعیین کند.
- ۴- با نقش علم در صنعت آشنا شود.
- ۵- با کاربرد دانش تعادل در تهیه فراورده‌های بیشتر آشنا شود.
- ۶- بهترین شرایط را برای تهیه آمونیاک بررسی کرده و ارزش فرایند هابر را در صنعت درک کند.
- ۷- با اثر کاتالیزگر در واکنش‌های تعادلی آشنا شود.
- ۸- اثر سینتیک را در تعادل درک کند و نقش عوامل مختلف سینتیکی را در تعادل بررسی کند.

#### فعالیت‌های پیشنهادی

بهتر است معادله واکنش تهیه آمونیاک در اختیار دانش‌آموزان قرار گیرد و از آنها بخواهید تا با توجه به آنچه تاکنون فراگرفته‌اند به بررسی چگونگی تولید آمونیاک بیشتر بپردازند. سپس عوامل نام‌برده شده توسط آنها را با فرایند هابر مقایسه کنید. بهتر است این بخش، به‌صورت همچون دانشمندان پیش برود.





## تاریخچه

هدف اغلب پژوهش‌های اولیه که درباره سینتیک واکنش‌ها و تعادل‌های شیمیایی انجام می‌شد، تعیین میزان میل ترکیبی شیمیایی بود. از زمانی که نیوتن مفهوم گرانش جهانی را مطرح کرد، کسانی که تغییرهای شیمیایی را بررسی می‌کردند، چنین می‌پنداشتند که نیروهای جاذبه باید میان ذره‌های واکنش‌دهنده نیز وجود داشته باشد.

نخستین بررسی‌های سینتیکی را کارل ونزل<sup>۱</sup> (۱۷۹۳-۱۷۴۰) در سال ۱۷۷۷ میلادی انجام داده است. او دریافت که می‌توان فلزها را در شرایط یکسان براساس میل ترکیبی با یک اسید معین مرتب کرد. او برای این کار مدت زمانی که طول می‌کشد تا مقدار معینی فلز در آن اسید حل شود، اندازه‌گیری نمود. همچنین غلظت اسیدی را که با یک فلز معین واکنش می‌دهد، تغییر داد. با این آزمایش نشان داد هنگامی که غلظت اسید نصف می‌شود، زمان حل شدن همان مقدار فلز، دو برابر می‌شود.

از سوی دیگر می‌دانستند که بسیاری از واکنش‌های شیمیایی تا کامل شدن پیش نمی‌روند، از این‌رو می‌پنداشتند که با اندازه‌گیری دامنه واکنش ممکن است اندازه میل ترکیبی واکنش‌دهنده‌ها مشخص شود. پژوهش‌های بسیاری در این راستا انجام شد که اغلب آنها برای واکنش‌های ناهمگن بود. برخی واکنش‌ها نشان می‌دادند که دامنه واکنش به مقدار یکی از واکنش‌دهنده‌های موجود بستگی دارد. هنریک روز<sup>۲</sup> (۱۸۶۴-۱۷۹۵) در یک سلسله از پژوهش‌های خود در سال‌های ۱۸۴۰ و ۱۸۵۰ به بررسی واکنش‌هایی پرداخت که از جمله آنها واکنش میان باریم سولفات جامد و محلول در حال جوش سدیم کربنات بود که منجر به تشکیل جزئی باریم کربنات و سدیم سولفات می‌شد. او دریافت که هرگاه مقادیر دو واکنش‌دهنده هم‌ارز باشد، تبدیل آنها به مواد حاصل کمتر از ۱۰٪ است، اما اگر پانزده برابر سدیم کربنات به کار رود، همه باریم سولفات به باریم کربنات تبدیل می‌شود.

در سال ۱۸۶۲ برتلو و سن-ژیل<sup>۳</sup> سامانه همگن استیک اسید و اتانول را بررسی کردند. با انجام واکنش، اتیل استات و آب تولید شد. آنان دریافتند که سرعت این واکنش متناسب با مقدار واکنش‌دهنده‌هاست اما با حجم سامانه، رابطه‌ای وارونه دارد (برای مقدار یا حجم بیشتری از واکنش‌دهنده‌ها زمان بیشتری لازم است تا واکنش رخ دهد و فراورده مورد انتظار را تولید کند).

۱- Carl Wenzel

۲- Heinrich Rose

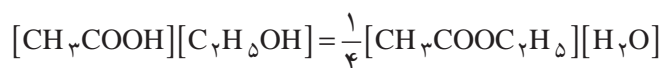
۳- Saint Gilles



همچنین دریافتند که خواه مقادیر برابری از اسید آلی و الکل، خواه استر و آب در آغاز آزمایش با هم مخلوط شوند، تعادل یکسانی پدید می‌آید. موضوع دیگر در پژوهش آنها این بود که چه مقدار اسید آلی بر اثر واکنش با مقادیر متفاوتی از الکل، به استر تبدیل می‌شود؟ در آزمایش‌های گوناگون دریافتند اگر در آغاز واکنش مقدار الکل و اسید آلی برابر باشند، در حالت تعادل ۶۶/۶ درصد اسید به استر تبدیل می‌شود درحالی که اگر مقدار الکل آغازی به ۱۲ برابر افزایش یابد، درصد تبدیل به ۹۳/۲ می‌رسد.

پژوهش‌های امیدبخش بر تلو و سن ژیل در سال ۱۸۶۳ میلادی با مرگ سن ژیل در ۳۱ سالگی پایان یافت. گول برگ<sup>۱</sup> و واگ<sup>۲</sup> نیز پژوهش‌های خود را در سال ۱۸۶۱ آغاز نمودند. آنها سامانه‌هایی را بررسی کردند که به یک حالت تعادل دینامیک می‌رسند زیرا در این سامانه‌ها، نیروهایی که واکنش را پیش می‌برند با نیروهایی که واکنش را به حالت آغازی باز می‌گردانند، برابر می‌شوند. آنها واکنش‌هایی مانند استری شدن و آبکافت استر را که بر تلو و سن ژیل بررسی نمودند، همچنین تعادل در سامانه‌های ناهمگن که توسط روزه بررسی شده بود را مطالعه کردند. گولدبرگ و واگ در پژوهش‌های خود دریافتند که اگر دو ماده A و B با انجام واکنش، دو ماده جدید A' و B' را پدید آورند، در این صورت نیروهای شیمیایی مؤثر میان A و B با kpq سنجیده می‌شود. k مقدار ثابتی است که آن را ضریب میل ترکیبی نامیدند، p و q جرم‌ها (یا غلظت‌های) مؤثر واکنش‌دهنده‌هاست.

kpq برابر با جرم A و B است که در واحد زمان به A' و B' تبدیل می‌شوند. در حالت تعادل، نیروی شیمیایی واکنش در جهت رفت برابر با نیروی واکنش در جهت برگشت است، از این رو  $kpq = k'p'q'$  می‌باشد. آنها این ویژگی را قانون اثر جرم نامیدند. به این ترتیب آنها به نتیجه‌ای شبیه به قانون تعادل امروزی رسیدند. پیش از پایان قرن نوزدهم چند پژوهشگر دیگر به مطالعه سینتیک و تعادل واکنش‌ها پرداختند. برجسته‌ترین آنها وانت هوف در آمستردام بود. او در کتاب خود افزون بر نکات مربوط به سینتیک، به شرایط تعادل نیز پرداخته بود. او شرط تعادل دینامیک را برابری سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت می‌دانست و بر این اساس رابطه ثابت تعادل را به دست آورد. هرچند کار وانت هوف پیش از گولدبرگ و واگ انجام شده، اما وضوح بیشتری دارد. وانت هوف با استفاده از داده‌های بر تلو و سن ژیل برای واکنش استری شدن استیک اسید و اتانول نشان داد:



امروزه می‌دانیم با این توصیف، ثابت تعادل برای این واکنش برابر با ۴/۰ می‌شود.

۱- Guldberg

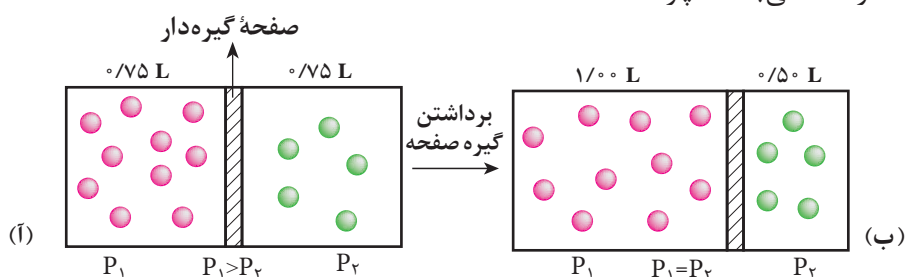
۲- Waage



وانت هوف همچنین دریافت که تغییر دما همواره بر وضعیت تعادل اثر دارد. او در بیان اصل تعادل دینامیک می‌گوید: افزایش دما به سود واکنش گرماگیر عمل می‌کند. در همان زمان که کتاب وانت هوف منتشر شد، هنری لویی لوشاتلیه<sup>۱</sup> فرانسوی (۱۸۰۵-۱۸۵۶) اصلی را بیان کرد که با نام خود او معروف است. به این ترتیب که اگر تغییر بر یک تعادل دینامیک تحمیل شود، سامانه به گونه‌ای پاسخ می‌دهد که تغییر تحمیل شده را کاهش دهد. به این ترتیب معلوم می‌شود که اصل تعادل دینامیک وانت هوف حالت خاصی از اصل لوشاتلیه است.

## تعادل مکانیکی<sup>۲</sup> و گرمایی<sup>۳</sup>

سامانه بسته‌ای در نظر بگیرید که با یک صفحه گیره‌دار به دو بخش مساوی تقسیم شده است (شکل ۱). دمای هر دو بخش یکسان اما فشار گاز در بخش سمت چپ بیشتر از بخش سمت راست می‌باشد (چرا؟).



شکل ۱- برقراری تعادل مکانیکی در سامانه بسته و محتوی گاز

با برداشتن گیره، صفحه می‌تواند حرکت کند تا جایی که فشار گاز در دوسوی آن برابر شود. در این حالت گفته می‌شود گازهای موجود در دو بخش این سامانه به تعادل رسیده‌اند. گویی حرکت صفحه در این سامانه غیرتعادلی، برای ایجاد تعادل بوده است. چنین تعادلی که فشار گاز در همه‌جای سامانه یکسان است، تعادل مکانیکی نام دارد.

نمونه دیگری از تعادل‌ها، تعادل گرمایی است. هنگامی که دو ماده گرم و سرد در سامانه‌ای منزوی در تماس با هم باشند، پیوسته گرما از ماده گرم‌تر به ماده سردتر شارش می‌کند تا اینکه دمای هردوی آنها برابر شود، در این حالت گفته می‌شود دو ماده در تعادل گرمایی هستند. به دیگر سخن دما در همه‌جای سامانه یکسان است.

تعادل‌های مکانیکی و گرمایی نشان می‌دهند که انجام فرایندهای فیزیکی میان بخش‌های گوناگون یک سامانه در راستای برقراری تعادل میان این بخش‌هاست. گویی حالت پایانی یک سامانه، نقطه تعادل آن می‌باشد. از سوی دیگر هنگامی که تعادل میان اجزا و بخش‌های گوناگون یک سامانه برقرار می‌شود، خواص ماکروسکوپی (خواص قابل مشاهده

و اندازه‌گیری) مانند دما، فشار و ... ثابت مانده و تغییری نمی‌کند.

در سامانه‌های شیمیایی نیز چنین ویژگی‌هایی وجود دارد. در واقع انجام واکنش شیمیایی در یک سامانه نشان می‌دهد که میان اجزای آن سامانه، تعادل شیمیایی وجود ندارد و انجام واکنش، سامانه را تا جایی به لحاظ شیمیایی تغییر می‌دهد تا در حالت پایانی میان همهٔ مواد شرکت‌کننده، تعادل شیمیایی برقرار شود.

اما در پاسخ به اینکه چرا در هر سامانه تمایل طبیعی به سوی برقراری تعادل میان اجزای آن است باید گفت: همهٔ فرایندهایی که بدون کمک و اثر عوامل بیرونی در یک سامانه رخ می‌دهند (فرایندهای خود به خود)، همگی در راستای پایدارتر شدن آن سامانه است. گویی هنگامی که میان همهٔ اجزای یک سامانه تعادل برقرار می‌شود، پایدارترین حالت برای آن پدیده آمده است. اینک پذیرفته شده است که حالت تعادل از هر حالت غیر تعادلی سامانه در همان شرایط پایدارتر بوده و این ویژگی باعث پیشرفت فرایندهای غیر تعادلی تا رسیدن به حالت تعادل است.

## تعادل ایستا<sup>۱</sup> و تعادل پویا<sup>۲</sup>

یک سامانهٔ محتوی گاز همانند شکل ۲ در نظر بگیرید که تعادل مکانیکی در همه جای آن برقرار است. اگر مولکول‌های گاز را برچسب بزنیم، در بخش سمت راست مولکول‌های ۱ تا ۱۰ و در بخش سمت چپ، مولکول‌های ۱۱ تا ۳۰ موجودند.



شکل ۲- نمایی از تعادل ایستا و پویا

برای اینکه چنین سامانه‌ای در حالت تعادل باقی بماند دو راه وجود دارد:

- ۱- هیچ گونه انتقال مولکولی میان دو بخش رخ ندهد.
  - ۲- در هر لحظه، تعداد برابری مولکول از یک بخش به بخش دیگر و برعکس انتقال یابد (سرعت داد و ستد مولکول‌ها میان دو بخش برابر باشد).
- در هر دو حالت، تعادل میان دو بخش و در همه جای سامانه حفظ می‌شود با این تفاوت که در حالت (آ) تعادل ایستا مولکول‌های ۱ تا ۲۰ در یک بخش و مولکول‌های ۲۱ تا ۳۰ در بخش دیگر باقی می‌مانند. این در حالی است که در تعادل پویا در هر لحظه شمار مولکول‌ها در هر بخش ثابت بوده اما برچسب مولکول‌ها تغییر کرده است.

۱- Static Equilibrium

۲- Dinamic Equilibrium



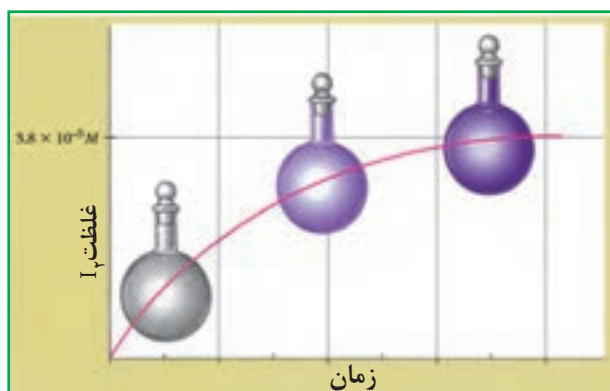
نمونه‌ای از تعادل پویا، تعادل میان حالت مایع و حالت بخار یک ماده مانند آب خالص در دما و فشار ثابت است. در این سامانه یک تعادل پویا برقرار است که در آن سرعت فرایند تبخیر آب مایع برابر با سرعت میعان بخار آن است.

## تعادل شیمیایی<sup>۱</sup>

واکنش برگشت‌پذیر  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  را در دمای ثابتی درون یک سامانه بسته در نظر بگیرید. این معادله واکنش از هر دو جهت (رفت و برگشت) خوانده می‌شود. به‌طوری که اگر در این سامانه  $H_2(g)$  و  $I_2(g)$  باهم مخلوط شوند، از واکنش میان آنها،  $HI(g)$  تولید می‌شود. همچنین اگر نمونه خالصی از  $HI(g)$  در این سامانه موجود باشد، پس از تجزیه شدن  $H_2(g)$  و  $I_2(g)$  تولید می‌کند.

اینک تصور کنید مخلوطی  $H_2(g)$  و  $I_2(g)$  درون سامانه بسته‌ای در دمای معین وارد شده‌اند. از واکنش میان آنها  $HI(g)$  تولید می‌شود و با پیشرفت واکنش رفت به تدریج از مقدار  $H_2(g)$  و  $I_2(g)$  کاسته و در پی آن از سرعت واکنش رفت کاسته می‌شود. واکنش برگشت در آغاز انجام نمی‌شود زیرا هنوز  $HI(g)$  تولید نشده و در سامانه موجود نیست. اما به تدریج با تولید  $HI(g)$ ، واکنش برگشت یعنی تجزیه آن خودنمایی می‌کند. بدیهی است که سرعت واکنش برگشت در آغاز کم بوده و به تدریج افزایش می‌یابد.

با گذشت زمان، سرعت واکنش رفت کاهش و سرعت واکنش برگشت افزایش می‌یابد تا جایی که این دو سرعت با یکدیگر برابر می‌شوند. در این لحظه تعادل شیمیایی برقرار شده که تعادلی پویاست زیرا در این سامانه واکنش رفت و واکنش برگشت با سرعتی برابر رخ می‌دهند. با این توصیف، مول و نیز غلظت همه مواد شرکت‌کننده در این سامانه تعادلی ثابت می‌ماند. برای نمونه  $HI(g)$  با هر سرعتی که در واکنش رفت تولید می‌شود با همان سرعت در واکنش برگشت مصرف (تجزیه) می‌شود. از این رو غلظت آن در سامانه تعادلی ثابت خواهد ماند (شکل ۳).



شکل ۳- ثابت ماندن غلظت شرکت‌کننده‌ها در سامانه تعادلی

در منابع علمی تعادل میان فازهای گوناگون یک ماده خالص در دما و فشار معین مانند نقطه جوش نرمال و نقطه ذوب نرمال به عنوان الگویی مناسب در آموزش تعادل پویا آمده است. برای نمونه در نقطه جوش نرمال آب، آب  $100^\circ C$  با بخار  $100^\circ C$  در فشار  $1 \text{ atm}$  در حالت تعادل هستند.

گازهای هیدروژن و هیدروژن پدیدبی‌رنگ درحالی که بخارید بنفش‌رنگ است.

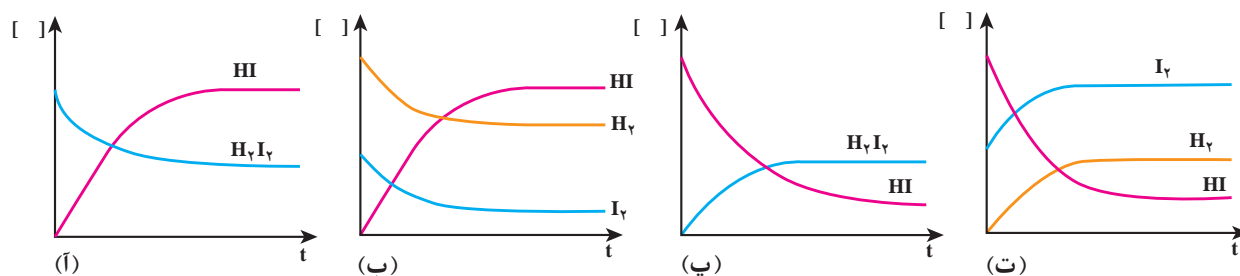
ثابت ماندن غلظت مواد شرکت‌کننده در یک تعادل پویا به دلیل برابری سرعت واکنش رفت و برگشت است و نه به دلیل متوقف شدن واکنش‌های رفت و برگشت.

## راه‌های برقراری تعادل پویا در یک سامانه بسته

با روند برقراری تعادل گازی  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  درون یک سامانه بسته در شرایط معین آشنا شدید. نمودارهای (آ) تا (ت) در نمودار ۱، نمودارهای غلظت-زمان را در راه‌های گوناگون تا رسیدن به تعادل در این سامانه را در دما و فشار معین نشان می‌دهد.

برای برقراری تعادل گازی  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ، در آغاز مطابق نمودار:

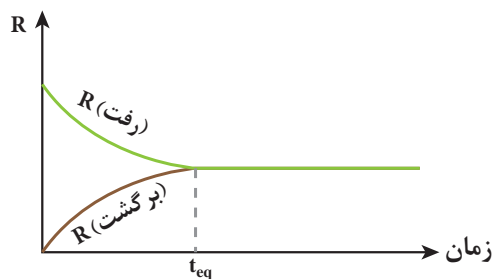
- آ.  $H_2$  و  $I_2$  با غلظت برابر در سامانه بسته وارد شده‌اند.
- ب.  $H_2$  و  $I_2$  با غلظت متفاوت در سامانه بسته وارد شده‌اند.
- پ.  $HI$  با غلظت معین در سامانه بسته وارد شده‌اند.
- ت.  $HI$  و  $I_2$  با غلظت معین در سامانه بسته وارد شده‌اند.



نمودار ۱- نمودار غلظت-زمان برای راه‌های گوناگون رسیدن به تعادل شیمیایی پویا

بررسی نمودار ۱ نشان می‌دهد که در دما و فشار معین، تعادل گازی  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  می‌تواند با وارد کردن مواد سمت چپ، یا مواد سمت راست و یا با وارد کردن هر مخلوطی از این دو در سامانه بسته برقرار شود. به همین دلیل در واکنش‌های تعادلی به جای به کار بردن واژه‌های واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها، از واژه‌های مواد سمت چپ و مواد سمت راست در معادله واکنش استفاده می‌شود.

بایسته یادآوری است که برای نمودارهایی همانند نمودار ۱، تنها یک نوع نمودار سرعت-زمان رسم می‌شود (نمودار ۲). نموداری که برابر شدن سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را در زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد.



نمودار ۲- نمودار سرعت-زمان برای واکنش تعادلی

در دما و فشار معین  
برقراری یک واکنش تعادلی،  
به مسیر برقراری آن بستگی  
ندارد.

$t_{eq}$ : زمان برقراری تعادل  
در سامانه بسته را نشان  
می‌دهد.



توجه کنید در این سامانه تعادلی، واکنش R براساس رابطه:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[HI]}{2\Delta t}$$

برابر با صفر می شود. از این رو در حالت تعادل باید سرعت واکنش های رفت و برگشت را از قانون سرعت هریک از آنها به دست آورد.

$$R(\text{رفت}) = k(\text{رفت}) [H_2] [I_2]$$

$$R(\text{برگشت}) = k(\text{برگشت}) [HI]^2$$

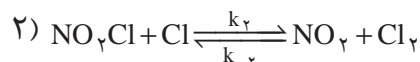
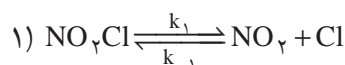
## بررسی حالت تعادل از دیدگاه سینتیک

واکنش تعادلی مانند  $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$  را در نظر بگیرید. در این تعادل، هردو واکنش رفت و برگشت بنیادی هستند از این رو می توان نوشت:

$$\left. \begin{array}{l} R(\text{رفت}) = k(\text{رفت}) [NO_2]^2 \\ R(\text{برگشت}) = k(\text{برگشت}) [N_2O_4] \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{در حالت تعادل}} R(\text{رفت}) = R(\text{برگشت}) \rightarrow \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{k(\text{رفت})}{k(\text{برگشت})} = K_{eq}$$

این رابطه نشان می دهد که نسبت ثابت سرعت واکنش رفت به ثابت سرعت واکنش برگشت برابر با ثابتی به نام ثابت تعادل<sup>۱</sup> است. از آنجا که ثابت سرعت واکنش های رفت و برگشت برای یک واکنش معین، تنها تابع دما هستند، می توان دریافت که ثابت تعادل یک واکنش تعادلی معین، تنها تابع دما می باشد.

اینک این پرسش مطرح می شود برای تعادل هایی که واکنش رفت و برگشت در آنها بنیادی نیست (و سازوکار چندمرحله ای دارند) قانون تعادل نیز چنین خواهد بود؟ پاسخ این پرسش مثبت است. برای نمونه تعادل گازی  $2NO_2Cl(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) + Cl_2(g)$  را با سازوکار دومرحله ای زیر در نظر بگیرید:



زیروندهای ۱- و ۲- برای ثابت سرعت، نشان دهنده ثابت سرعت واکنش های برگشت مرحله ۱ و ۲ هستند.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2][Cl]}{[NO_2Cl]}$$

برای مرحله ۱:

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[NO_2][Cl_2]}{[NO_2Cl][Cl]}$$

برای مرحله ۲:

$K_{eq}$ : ثابت تعادل واکنش را نشان می دهد. در منابع علمی به جای  $K_{eq}$  اغلب از K استفاده می شود.

از رابطه ثابت تعادل با نام قانون تعادل نیز یاد می شود.

براساس  $K = \frac{k(\text{رفت})}{k(\text{برگشت})}$ ، یکای K وابسته به یکای ثابت سرعت واکنش رفت و برگشت است.

از آنجا که در یک واکنش کلی (چندمرحله‌ای)، معادله واکنش از جمع مراحل سازوکار به دست می‌آید، ثابت تعادل آن باید از حاصل ضرب ثابت‌های تعادل مراحل آن به دست آید.

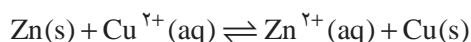
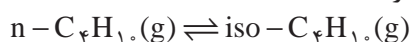
$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad \text{از این رو:}$$

بایسته یادآوری است که تاکنون قانون تعادل براساس غلظت مولی و تعادلی مواد شرکت کننده نوشته شده است. به دیگر سخن  $K$  از نوع  $K_c$  است. اگر قانون تعادل برای یک تعادل گازی براساس فشار جزئی مواد شرکت کننده بیان شود،  $K$  از نوع  $K_p$  خواهد بود. (در آینده با انواع ثابت تعادل آشنا خواهید شد.)

## نمایش نموداری $K_c$

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ، نرمال بوتان  
و  $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$  ایزوبوتان را  
نشان می‌دهد.

یکی از روش‌های بررسی  $K$  و حالت تعادل در یک سامانه، استفاده از نمایش نموداری است. همانند تعادل‌های زیر برای واکنش‌های تعادلی که تنها دو غلظت تعادلی (با توان یک) در عبارت ثابت تعادل آورده می‌شود، می‌توان نوشت:



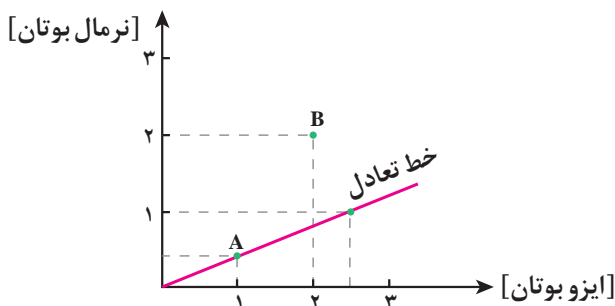
$x$  و  $y$  غلظت تعادلی  
گونه‌های شرکت کننده را  
نشان می‌دهند.

می‌توان  $K_c$  را با رسم نمودار نمایش داد.  
در این تعادل‌ها، اگر ثابت تعادل به صورت  $K = \frac{x}{y}$  یا  $y = \frac{1}{K} \cdot x$  نوشته شود از مقایسه آن با الگوی  $y = ax + b$  خواهیم داشت:

$$y = ax + b \rightarrow \begin{cases} \text{شیب} = a \\ \text{عرض از مبدأ} = b \end{cases}, \quad y = \frac{1}{K}x \rightarrow \begin{cases} \text{شیب} = \frac{1}{K} \\ \text{عرض از مبدأ} = 0 \end{cases}$$

نمودار تابع  $y = ax + b$   
خط راستی با شیب  $a$  و  
عرض از مبدأ  $b$  می‌باشد.

با این توصیف می‌توان یک نمودار خطی رسم کرد.  
اگر برای تعادل گازی  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ، در دمای معینی مقدار ثابت تعادل برابر با  $2/5$  باشد ( $K = 2/5$ )، می‌توان نموداری مطابق نمودار ۳، رسم کرد.



آ. سامانه تعادلی

در نمایش نموداری  $K$ ،  
محور افقی و عمودی به  
ترتیب غلظت مولی مواد  
سمت چپ و مواد سمت  
راست را نشان می‌دهد.

نمودار ۳- نمایش نموداری  $K$  برای یک تعادل شیمیایی معین





مطابق شکل برای هر نقطه بر خط تعادل، می‌توان مختصات را به دست آورد. مختصات نقطه واقع بر خط تعادل، غلظت تعادلی شرکت‌کننده‌ها را نشان می‌دهد. برای نمونه نقطه‌ای مانند A که در واقع  $A \left| \frac{1}{4} \right|_{0.4}$  می‌باشد، غلظت تعادلی ایزوبوتان و نرمال بوتان را به ترتیب برابر با ۱ و ۴/۰ مولار نشان می‌دهد.

بدیهی است اگر نقطه‌ای مانند نقطه B بر خط تعادل واقع نشود، در آن غلظت‌ها، تعادلی در سامانه برقرار نخواهد بود!

در این شرایط با گذشت زمان، غلظت شرکت‌کننده‌ها به گونه‌ای تغییر خواهد کرد که در سامانه، تعادل برقرار شود (اما چگونه؟)

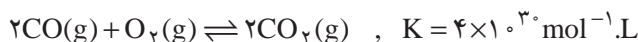
برای تعادل‌هایی که در عبارت ثابت تعادل آنها، غلظت مولی مواد سمت چپ و مواد سمت راست بیش از یکی است، در نمایش نمودار K، بر روی محور افقی حاصل ضرب غلظت مولی مواد سمت راست هریک به توان ضریب استوکیومتری و بر روی محور عمودی حاصل ضرب غلظت مولی مواد سمت چپ هریک به توان ضریب استوکیومتری درج می‌شود.

## بررسی حالت تعادل از دیدگاه ترمودینامیک

از دیدگاه ترمودینامیک هنگامی در یک سامانه، تعادل برقرار می‌شود که سه تعادل مکانیکی، گرمایی و شیمیایی هم‌زمان برقرار گردد. در واقع در یک سامانه تعادلی دما، فشار و ترکیب درصد مواد شرکت‌کننده<sup>۱</sup> در همه‌جای سامانه یکسان است.

این ویژگی را می‌توان با  $\Delta G_{T,P} = 0$  نمایش داد، به طوری که در یک سامانه تعادلی، تغییر انرژی آزاد واکنش در دما و فشار ثابت برابر با صفر می‌شود.

یک واکنش خود به خود در نظر بگیرید. برای چنین واکنشی  $\Delta G_{T,P} < 0$  است. با پیشرفت این واکنش به تدریج مقدار عددی  $\Delta G$  واکنش کاهش می‌یابد تا اینکه سرانجام برابر با صفر می‌شود (شکل ۷، نمودار آ) هرچه  $\Delta G$  واکنش منفی‌تر باشد، به میزان بیشتری پیش‌رفته اما سرانجام در شرایط مناسب به تعادل می‌رسد. واکنش‌های زیر نمونه‌هایی از این دسته‌اند.



برخی واکنش‌ها با پیشرفت کم یا اندکی به تعادل می‌رسند. واکنش‌های زیر نمونه‌هایی از این دسته‌اند (شکل ۷، نمودار ب)

برای تعادل‌های شامل تغییر حالت ماده در دما و فشار ثابت مانند نقطه جوش نرمال (دمای جوش در فشار یک اتمسفر) می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{\text{تبخیر}} = T \Delta S_{\text{تبخیر}}$$

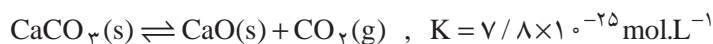
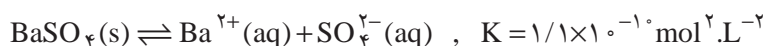
$$T = \left( \frac{\Delta H}{\Delta S} \right)_{\text{تبخیر}}$$

T: دمای جوش نرمال

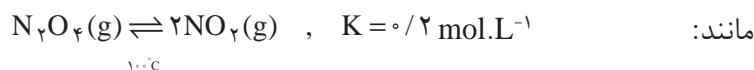
این واکنش‌ها ثابت تعادل بسیار بزرگی دارند. این واکنش‌ها تا مرز کامل شدن پیش‌رفته و سپس به تعادل می‌رسند. یونش اسیدها و بازهای قوی در آب نیز چنین است.

۱- شرکت‌کننده‌ها در واقع موادی هستند که غلظت تعادلی آنها در رابطه K نوشته می‌شود.

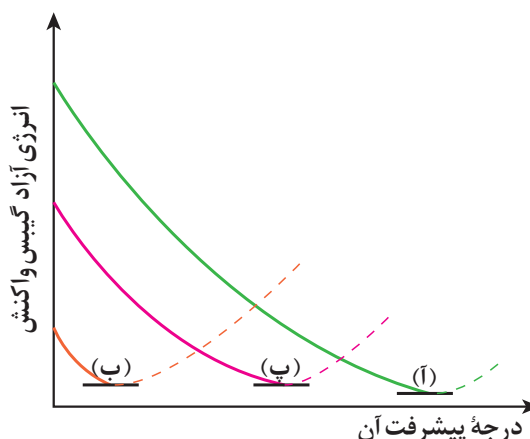
ثابت یونش اسیدها  
و بازهای ضعیف در آب،  
کوچک است. از این رو یونش  
آنها ناچیز پیش رفته و به  
تعادل می‌رسند.



در این بین برخی واکنش‌ها پس از پیشرفت میانه‌ای به تعادل می‌رسند (نمودار ۴-پ)



درجه پیشرفت واکنش  
بیان می‌کند که چه کسری  
از مواد سمت چپ در یک  
مقطع به مواد سمت راست  
تبدیل شده است. برای نمونه  
اگر درجه پیشرفت واکنش  
برابر با ۰/۱ باشد نشان  
می‌دهد که ۰/۱۰ از مواد  
سمت چپ به مواد سمت  
راست تبدیل شده‌اند.



نمودار ۴- نمودار انرژی آزاد گیبس واکنش بر حسب درجه پیشرفت آن

فعالیت، غلظت مؤثر یک  
ماده را در سامانه نشان  
می‌دهد. فعالیت (a) هر  
ماده اغلب به دو شکل  
مولالی و کسر مولی نمایش  
داده می‌شود:

$$a_A = \gamma \cdot x_A$$

$$a_A = \gamma \cdot m_A$$

x کسر مولی ماده A و m  
غلظت مولال A را در سامانه  
نشان می‌دهد. γ ضریب  
فعالیت نام دارد.

Ln نماد لگاریتم طبیعی  
یا نپری است.

$$\log_e x = \ln x$$

e = ۲/۷۱۸۷ (عدد نپری)

## روند تغییر $\Delta G$ واکنش با میزان پیشرفت آن

هنگامی که یک واکنش خود به خودی پیش می‌رود، غلظت مؤثر (فعالیت) مواد  
شرکت کننده تغییر می‌کند، به طوری که به تدریج از  $\Delta G$  واکنش کاسته شده و در هنگام تعادل  
به صفر می‌رسد. محاسبه‌ها نشان می‌دهند که:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a)$$

$\Delta G$ : تغییر انرژی آزاد واکنش

$\Delta G^\circ$ : تغییر انرژی آزاد واکنش استاندارد

R: ثابت جهانی گازهای ایده آل ( $8/314 \text{ Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

T: دما (K) و Q(a): خارج قسمت واکنش براساس فعالیت مواد شرکت کننده

هنگامی که واکنش در شرایط مناسب به تعادل می‌رسد،  $\Delta G = 0$  و  $K_a = Q(a)$  خواهد

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K(a) \rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K(a)$$

شد پس:

اگر در رابطه  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a)$  مقدار  $\Delta G^\circ$  را جاگذاری کنیم، خواهیم داشت:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a) = -RT \ln K(a) + RT \ln Q(a)$$

$$\Delta G = RT [\ln Q(a) - \ln K(a)] = RT \ln \frac{Q(a)}{K(a)}$$



$\Delta G^\circ = -RT \ln K(a)$   
 نشان می‌دهد که ثابت  
 تعادل ترمودینامیکی یک  
 واکنش از روی  $\Delta G^\circ$  واکنش  
 به دست می‌آید نه از  $\Delta G$   
 آن!

## ثابت تعادل شیمیایی در فاز گاز

این رابطه نشان می‌دهد  $\Delta G$  واکنش با معلوم بودن  $Q(a)$  و  $K(a)$  در دمای معین قابل محاسبه است. همچنین هرچه  $K(a)$  بزرگ‌تر از  $Q(a)$  باشد،  $\Delta G$  واکنش منفی‌تر و واکنش با پیشرفت بیشتری به تعادل خواهد رسید. در واقع این واکنش‌ها تا مرز کامل شدن پیش می‌روند.

۱- در فاز گاز ایده‌آل: هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز گاز ایده‌آل انجام می‌شود،

می‌توان به جای  $K(a)$  (ثابت تعادل بر حسب فعالیت) مواد شرکت کننده از  $K_p$  استفاده کرد. در واقع به جای فعالیت هر شرکت کننده ( $a_i$ ) می‌توان فشار جزئی ( $p_i$ ) آن را به کار برد. فشار جزئی هریک از شرکت کننده‌ها را می‌توان از معادله حالت گاز ایده‌آل به دست آورد.

$$p_i V = n_i RT \rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT = [i] RT$$

**نمونه حل شده:** ۱٪ مول از هریک از گازهای ایده‌آل  $H_2$ ،  $I_2$  و  $HI$  در سامانه بسته

یک لیتری با دمای  $699\text{ K}$  وارد می‌کنیم. (آ) با محاسبه  $Q_p$  برای تعادل گازی  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  مشخص کنید سامانه در حالت تعادل است یا نه؟ (ب) اگر  $\Delta G^\circ = -23.3\text{ kJ}$  باشد،  $K_p$  را به دست آورید. (پ) مول‌های تعادلی هریک از شرکت کننده‌ها را به دست آورید.

پاسخ:  
(آ)

$$R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$p_i V = n_i RT \rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT = \frac{0.01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} (0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (699 \text{ K})$$

$$p_i = 0.573 \text{ atm}$$

$$Q_p (\text{آغازی}) = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})} = \frac{(0.573 \text{ atm})^2}{(0.573 \text{ atm})(0.573 \text{ atm})} = 1$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p = -23306 + (8.314)(699) \ln 1 = -23306 \text{ J} = \Delta G^\circ$$

چون  $\Delta G < 0$  است، پس مخلوط داده شده به حالت تعادل نیست و واکنش رفت، خود

به خود پیشرفت خواهد کرد تا به تعادل برسد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (\text{ب})$$

$$-23306 = -(8.314)(699) \ln K_p \rightarrow \ln K_p = 4 \rightarrow K_p = e^4 \approx 55$$

چون  $Q_p < K_p$  است پس واکنش در جهت رفت پیش می‌رود تا به تعادل برسد. در این

شرایط مقداری (x) از  $H_2$  و  $I_2$  کاسته و به اندازه دو برابر آن (2x) به  $HI$  افزوده می‌شود.

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{p_{I_2} \cdot p_{H_2}} = \frac{\left[ RT \left( \frac{n}{V} \right)_{HI} \right]^2}{\left[ RT \left( \frac{n}{V} \right)_{I_2} \right] \left[ RT \left( \frac{n}{V} \right)_{H_2} \right]} = \frac{(n_{HI})^2}{(n_{H_2})(n_{I_2})}$$

اینک توجه کنید که در حالت تعادل  $n_{H_2} = 0.01 + 2x$  و  $n_{I_2} = 0.01 - x$  است از این رو:

$$K_p = 55 = \frac{(0.01 + 2x)^2}{(0.01 - x)^2} \rightarrow x = 6.814 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

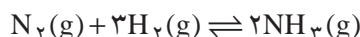
$$n_{H_2} = 0.01 + 2x = 2/3628 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad n_{I_2} = n_{I_2} = 0.01 - x = 3/186 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

فوگاسیته (f) یا فشار مؤثر  
گاز برابر است با:

$$f = \gamma p$$

$\gamma$ ، ضریب فوگاسیته نام  
دارد و برای گازهای ایده آل  
برابر با یک است.

**۲- در فاز گاز حقیقی:** هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز گاز حقیقی انجام می شود باید در معادله های مورد نظر به جای فشار از فشار مؤثر (فوگاسیته) استفاده کرد. در واقع به جای  $Q(a)$  باید  $Q_f$  و به جای  $K(a)$  باید  $K_f$  به کار برد. برای تعادلی مانند:



می توان نوشت:

$$K_f = \frac{(f_{NH_3})^2}{(f_{N_2})(f_{H_2})^3} = \frac{(\gamma p_{NH_3})^2}{(\gamma p_{N_2})(\gamma p_{H_2})^3} = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2})^3} \times \frac{(\gamma_{NH_3})^2}{(\gamma_{N_2})(\gamma_{H_2})^3}$$

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma$$

توجه کنید برای واکنش در فاز گاز ایده آل  $K_\gamma = 1$  است.

**نمونه حل شده:**

(آ) رابطه ثابت تعادل را برای واکنش زیر بنویسید.



(ب) با تغییر فشار جزئی یا غلظت  $CO_2$  در دمای معین، ثابت تعادل چه تغییری می کند؟

چرا؟

**پاسخ:** (آ) برای این تعادل باید گاز کربن دی اکسید را گاز حقیقی در نظر گرفت از این رو:

$$K_f = f_{CO_2} = p_{CO_2}$$

(ب) با تغییر  $p_{CO_2}$  به گونه ای تغییر می کند که در دمای معین  $f_{CO_2}$  ثابت در نتیجه  $K_f$

ثابت می ماند.

## ثابت تعادل شیمیایی در فاز محلول

**۱- در فاز محلول ایده آل:** هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز محلول ایده آل انجام

می شود، می توان فعالیت هر جزء را در محلول هم ارز با غلظت مولی آن دانست. در واقع به جای  $K(a)$  از  $K_C$  استفاده می شود.

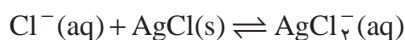
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a) \xrightarrow{\text{در فاز محلول ایده آل}} \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_C$$



از آنجا که در حالت تعادل،  $\Delta G = 0$  و  $Q_C = K_C$  است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C$$

برای نمونه  $K_C$  برای واکنش تعادلی زیر:



$$K_C = \frac{[\text{AgCl}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

برابر است با:

## ۲- در فاز محلول حقیقی: هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز محلول حقیقی

انجام می‌شود، باید در معادله‌های موردنظر به جای غلظت هر جزء، فعالیت آن را به کار برد.

در واقع به جای  $Q_C$  از  $Q(a)$  و به جای  $K_C$  از  $K(a)$  استفاده کرد.

برای هر جزء (i) داریم:  $a_i = \gamma_i [i]$ ، که در آن  $\gamma_i$  ضریب فعالیت جزء i در محلول حقیقی را

نشان می‌دهد. برای نمونه،  $K(a)$  واکنش تعادلی  $\text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

برابر است با:

$$K(a) = \frac{a_{\text{HF}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{F}^-}} = \frac{(\gamma[\text{HF}])(\gamma[\text{OH}^-])}{(\gamma[\text{F}^-])} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \times \frac{\gamma_{\text{HF}} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{F}^-}}$$

$\underbrace{\quad}_{K_C} \quad \underbrace{\quad}_{K_\gamma}$

نکته قابل توجه اینکه هرچه یک نمونه گاز یا یک نمونه محلول رقیق‌تر شود به حالت

ایده‌آل نزدیک‌تر می‌شود.

در فاز محلول ایده‌آل،

$\gamma_i$  برای هر جزء و  $K_\gamma$  برای

واکنش تعادلی برابر با یک

در نظر گرفته می‌شود.

فعالیت مواد جامد و مایع

خالص برابر با یک در نظر

گرفته می‌شود.

## رابطه میان $K_C$ ، $K_p$ در فاز گاز ایده‌آل

واکنش تعادلی  $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$  را در فاز گازهای ایده‌آل در نظر بگیرید.  $K_p$

برای آن برابر است با:

$$K_p = \frac{(p_D)^d (p_E)^e}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

از آنجا که  $p_i = [i]RT$  است می‌توان نوشت:

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

$\underbrace{\quad}_{K_C}$

عبارت  $(d+e) - (a+b)$  تفاوت مول‌های گازی مواد سمت راست با مواد سمت چپ را

نشان می‌دهد. اگر این عبارت را با  $\Delta n(g)$  نشان دهیم، می‌توان نوشت:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n(g)} \quad , \quad R = 0.0821 \text{ Latm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

توجه کنید هنگامی که شمار مول‌های گازی مواد سمت راست با مواد سمت چپ برابر است، خواهیم داشت:

$$\Delta n(g) = 0 \rightarrow (RT)^{\Delta n(g)} = 1 \rightarrow K_p = K_C$$

## وابستگی ثابت تعادل به دما

پیش از این دریافتید که ثابت تعادل از روی  $\Delta G^\circ$  واکنش به دست می‌آید.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

این رابطه نشان می‌دهد که ثابت تعادل وابسته به دماست. اما پرسش این است هنگامی

که دما از  $T_1$  به  $T_2$  تغییر می‌کند، ثابت تعادل چگونه تغییر خواهد کرد؟

معادله وانت هوف چگونگی وابستگی ثابت تعادل را به دما نشان می‌دهد:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

مطابق معادله وانت هوف  
اگر  $\Delta H^\circ = 0$  باشد،  $K_2 = K_1$   
خواهد بود. در واقع در این  
واکنش‌ها ثابت تعادل مستقل  
از دماست. واکنش استری  
شدن نمونه‌ای از این دسته  
واکنش‌هاست.

معادله وانت هوف نشان می‌دهد که علامت  $\Delta H^\circ$  واکنش، روند تغییر ثابت تعادل با دما

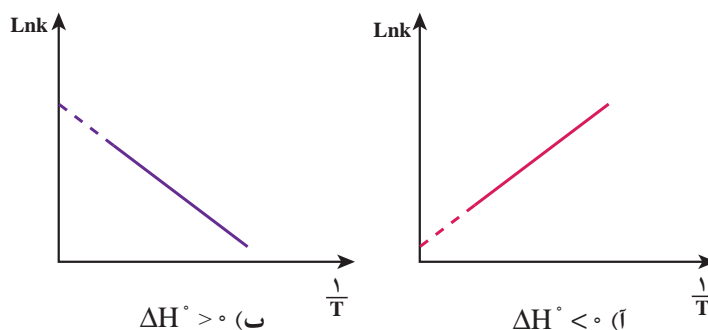
را تعیین می‌کند. برای نمونه اگر  $\Delta H^\circ < 0$ ، با افزایش دما خواهیم داشت:

$$T_2 > T_1 \rightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \rightarrow \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} < 0 \rightarrow K_2 < K_1$$

نکته قابل توجه این است که از روی معادله وانت هوف می‌توان نمودار خطی  $\ln K$

بر حسب  $\frac{1}{T}$  رسم کرد (نمودار ۵).



نمودار ۵- نمودار  $\ln K$  بر حسب  $T^{-1}$  در واکنش‌های (ا) گرماده (ب) گرماگیر



## پاسخ فکر کنید صفحه ۳۱

۱- الف) سامانه (۱)، زیرا یک سامانه باز است. اغلب مولکول‌های آب پس از رسیدن به فاز بخار، از سامانه بیرون می‌روند، از این رو فرایند تبخیر تا پایان یافتن همه آب موجود در سامانه ادامه می‌یابد.

ب) سامانه (۲)، زیرا یک سامانه بسته است. مولکول‌های آب در فاز بخار نمی‌توانند از سامانه بیرون بروند و تنها امکان بازگشت به فاز مایع را دارند، از این رو هر دو فرایند تبخیر و میعان می‌توانند هم‌زمان انجام شوند.

۲- الف) ثابت ماندن حجم آب و فشار بخار آب در سامانه (۲) نشان می‌دهد تعداد مولکول‌های آب که در واحد زمان از فاز مایع به فاز بخار می‌روند برابر با تعداد مولکول‌هایی است که از فاز بخار به فاز مایع می‌روند در واقع:

سرعت میعان (فرایند برگشت) = سرعت تبخیر (فرایند رفت)

ب) ویژگی‌های یک سامانه تعادلی<sup>۱</sup> به شرح زیر است:

- یک سامانه بسته در دما و فشار ثابت است.

- برخی خواص ماکروسکوپی (ظاهری و قابل اندازه‌گیری) مانند فشار گاز درون سامانه، شدت رنگ، حجم مایع و ... هنگام تعادل، ثابت می‌ماند. این ویژگی نشان می‌دهد که مقدار مواد شرکت‌کننده در تعادل ثابت خواهد ماند.

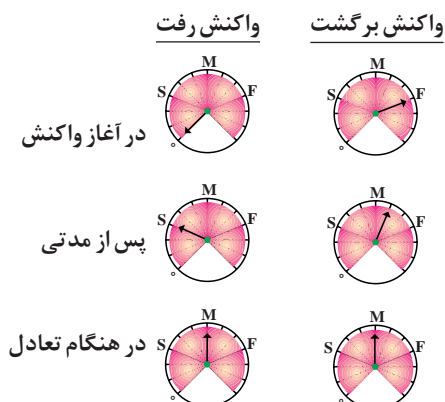
- سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت در سامانه برابر است.

## پاسخ خود را بیاز مایید صفحه ۳۳

۱- در این سامانه تنها  $SO_2$  (ماده سمت راست) موجود است. تعادل گازی



هنگامی برقرار می‌شود که  $SO_2$  تجزیه شود یا واکنش در جهت برگشت پیش برود. با تولید  $SO_2$  و  $O_2$ ، به تدریج واکنش رفت نیز خودنمایی کرده و سرعت آن افزایش می‌یابد تا جایی که هنگام تعادل، سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود.



۱- تعادل در سامانه منزوی نیز می‌تواند برقرار شود اما هیچ تغییری در آن نمی‌توان ایجاد کرد. در کتاب درسی، حالت تعادل در سامانه بسته بررسی شده است تا بتوان در درس‌های آینده عوامل مؤثر بر جابه‌جایی آنها را نیز بررسی نمود.

این پرسش در مقایسه با سامانه بسته محتوی گازهای  $SO_2$  و  $O_2$  (بالای صفحه ۳۳)، نشان می‌دهد که برقراری حالت تعادل در یک سامانه بسته به مسیر انجام آن بستگی ندارد. در واقع تعادل در یک سامانه بسته با دمای ثابت برقرار خواهد شد چه مواد سمت چپ و چه مواد سمت راست (و چه مخلوطی از آنها) در آغاز درون سامانه موجود باشند.

۲- در این سامانه برای برقراری تعادل باید  $SO_2$  تجزیه شود، در واقع واکنش در جهت برگشت پیش برود (زیرا  $SO_2$  برای انجام واکنش به  $O_2$  نیاز دارد که در سامانه موجود نیست). از این رو در آغاز، واکنش برگشت سریع بوده اما سرعت واکنش رفت برابر با صفر است و در هنگام تعادل سرعت واکنش رفت برابر با سرعت واکنش برگشت (و مخالف با صفر) خواهد شد. با این توصیف سرعت سنج‌های ردیف ب درست است.

۳- بله، تعادل برقرار شده است.

رنگ مخلوط واکنش به دلیل وجود مقداری  $NO_2(g)$  در سامانه است. هرچه غلظت آن بیشتر باشد، شدت رنگ مخلوط بیشتر است. از شکل آ تا پ با پیشرفت واکنش، شدت رنگ مخلوط افزایش یافته اما در شکل ت در مقایسه با شکل پ علی‌رغم گذشت زمان، غلظت  $NO_2$  (مولکول‌ها را بشمارید) ثابت مانده است. این ثابت ماندن غلظت، نشان‌دهنده تساوی سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت و برقراری تعادل است.

## پاسخ فکر کنید صفحه ۳۴

۱- الف) نمودار ۱ (این نمودار سامانه‌ای همانند سامانه پایین صفحه ۳۳ کتاب را نشان می‌دهد).

ب) نمودار ۲ (این نمودار سامانه‌ای همانند سامانه بالای صفحه ۳۳ کتاب را نشان می‌دهد).

پ) خیر، در واکنش‌های تعادلی هم‌زمان همه مواد شرکت‌کننده درون سامانه بسته در دما و فشار ثابت وجود دارند.

ت) زمان برقراری تعادل هنگامی است که شیب نمودار غلظت - زمان برابر با صفر می‌شود.





(ث)

شماره نمودار	گونه‌های شرکت کننده در واکنش	غلظت آغازی (mol.L <sup>-1</sup> )	غلظت تعادلی (mol.L <sup>-1</sup> )	$\frac{[SO_2]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$
۱	SO <sub>2</sub> (aq)	۰	۰/۴۲	$\frac{(۰/۰۸)^2}{(۰/۴۲)^2 (۰/۲۱)} = ۰/۱۷۳$
	O <sub>2</sub> (g)	۰	۰/۲۱	
	SO <sub>2</sub> (g)	۰/۵	۰/۰۸	
۲	SO <sub>2</sub> (aq)	۰/۴	۰/۳۵	$\frac{(۰/۰۶)^2}{(۰/۳۵)^2 (۰/۱۷)} = ۰/۱۷۳$
	O <sub>2</sub> (g)	۰/۲	۰/۱۷	
	SO <sub>2</sub> (g)	۰	۰/۰۶	

ج) در صورت این کسر، غلظت تعادلی ماده سمت راست (فراورده) به توان استوکیومتری و در مخرج آن، حاصلضرب غلظت تعادلی مواد سمت چپ (واکنش دهنده‌ها) هریک به توان ضریب استوکیومتری وجود دارد. مقدار این کسر برای تعادل گازی  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  به مسیر برقراری تعادل وابسته نبوده و در دمای ثابت (۱۲۲۷°C) برابر با  $۰/۱۷۳ \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$  است.

چ) بله، به طوری که برای تعادل‌هایی که غلظت تعادلی همه شرکت کننده‌ها در چنین کسری ظاهر می‌شود و هریک به توان ضریب استوکیومتری مربوطه می‌رسد، با تجربه همخوانی دارد و درست است.

ح) اگر یکای غلظت مولی را در رابطه زیر جایگزین کنیم، خواهیم داشت:

$$\text{یکای ثابت تعادل} = \frac{(\text{mol.L}^{-1})^c (\text{mol.L}^{-1})^d}{(\text{mol.L}^{-1})^a (\text{mol.L}^{-1})^b} = (\text{mol.L}^{-1})^{(c+d)-(a+b)}$$

بدیهی است اگر  $c+d=a+b$  باشد، ثابت تعادل یکا نخواهد داشت.

۲-

الف)  $\text{یکای ثابت تعادل} = (\text{mol.L}^{-1})^{2-(1+3)} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$

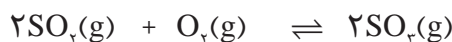
ب)  $K$  بدون یکاست  $\rightarrow (\text{mol.L}^{-1})^{(1+1)-(1+1)} = ۱$

پ)  $\text{یکای ثابت تعادل} = (\text{mol.L}^{-1})^{2-1} = \text{mol.L}^{-1}$

## پاسخ خود را بیازماید صفحه ۳۷

واکنش تعادلی	همگن یا ناهمگن	شماره فازها	نوع فازها	عبارت ثابت تعادل	یکای ثابت تعادل
الف	ناهمگن	۲	گازهای $\text{H}_2\text{S}$ و $\text{NH}_3$ در یک فاز و $\text{NH}_4\text{HS}$ جامد در فاز دیگری است.	$K = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}]$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^{-2}$
ب	ناهمگن	۳	گازهای $\text{HI}$ و $\text{H}_2\text{S}$ در یک فاز و هریک از مواد جامد $\text{S}$ و $\text{I}_2$ در فاز جداگانه‌ای هستند.	$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
پ	همگن	۱	همه شرکت کنندگان در فاز گازی هستند.	$K = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$
ت	همگن	۱	همه شرکت کنندگان در فاز محلول آبی هستند.	$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
ث	همگن	۱	همه شرکت کنندگان در فاز محلول آبی هستند.	$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
ج	ناهمگن	۳	یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ و $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ در یک فاز و هریک از مواد جامد $\text{Ag}$ و $\text{Cu}$ در فاز جداگانه‌ای هستند.	$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

## پاسخ خود را بیازماید صفحه ۳۹



$\frac{0/2 \text{ mol}}{2 \text{ L}}$	$\frac{0/1 \text{ mol}}{2 \text{ L}}$	$0$	غلظت آغازی
$-0/0.8 \text{ mol L}^{-1}$	$-0/0.4 \text{ mol L}^{-1}$	$+0/0.8 \text{ mol L}^{-1}$	تغییر غلظت
$0/0.2 \text{ mol L}^{-1}$	$0/0.5 \text{ mol L}^{-1}$	$\frac{0/1.6 \text{ mol}}{2 \text{ L}}$	غلظت تعادلی

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0/0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}{(0/0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 (0/0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})}$$

$$K = 32 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$





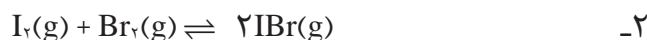
غلظت آغازی	۰	۰	۳
تغییر غلظت	+x	+x	-۲x
غلظت تعادلی	x	x	۳-۲x

$$K = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow ۲۵ = \frac{x^2}{(۳-۲x)^2}$$

$$۵ = \frac{x}{۳-۲x} \rightarrow x = \frac{۱۵}{۱۱}$$

$$[\text{NO}] = ۳ - ۲x = \frac{۳}{۱۱} \text{mol.L}^{-۱} \text{ و } [\text{N}_2] = [\text{O}_2] = \frac{۱۵}{۱۱} \text{mol.L}^{-۱}$$

توجه کنید هنگامی که حجم سامانه برابر با یک لیتر است یا هنگامی که مجموع ضرایب استوکیومتری مواد سمت چپ در یک تعادل همگن گازی با مجموع ضرایب استوکیومتری مواد سمت راست در معادله برابر است، به جای غلظت مولی در عبارت K می‌توان مول‌های مواد شرکت‌کننده را جاگذاری کرد.



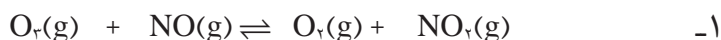
غلظت آغازی	۰/۵۱	۰	۰
تغییر غلظت	-۲x	+x	+x
غلظت تعادلی	۰/۵۱-۲x	x	x

$$K = \frac{[\text{IBr}]^2}{[\text{I}_2][\text{Br}_2]} \rightarrow ۲۲۵ = \frac{(۰/۵۱-۲x)^2}{x^2}$$

$$۱۵ = \frac{۰/۵۱-۲x}{x} \rightarrow x = ۰/۰۳$$

$$[\text{IBr}] = \frac{(۰/۵۱-۲x)\text{mol}}{V(\text{L})} = \frac{[۰/۵۱-۲(۰/۰۳)]\text{mol}}{۳\text{L}} = ۰/۱۵ \text{mol.L}^{-۱} \Rightarrow \text{mol IBr} = ۰/۴۵ \text{mol}$$

$$[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = \frac{x(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{۰/۰۳\text{mol}}{۳\text{L}} = ۰/۰۱ \text{mol.L}^{-۱} \Rightarrow \text{mol I}_2 = \text{mol Br}_2 = ۰/۰۳$$



غلظت آغازی	۰	۰	۱	۱
تغییر غلظت	+x	+x	-x	-x
غلظت تعادلی	x	x	۱-x	۱-x

$$K = \frac{[O_2][NO_2]}{[O_2][NO]} \rightarrow ۱۶ = \frac{x^2}{(1-x)^2} \rightarrow x = 0.8 = 8 \times 0.1$$

توجه کنید در صفحه ۳۴ کتاب درسی تأکید شده که مخلوط گازهای  $O_2$  و  $H_2$  در  $25^\circ C$  هرگز به تعادل نمی‌رسد! زیرا در این دما واکنشی میان آنها رخ نمی‌دهد و هیچ مقداری از  $H_2O$  تولید نمی‌شود تا میان مواد حاصل و مواد باقی‌مانده تعادل برقرار شود. می‌دانید که یکی از شرایط برقراری تعادل وجود همه شرکت‌کننده‌ها در سامانه بسته با دمای ثابت است.

درون سامانه در حالت تعادل، دو مولکول  $O_2$  و دو مولکول  $NO$  (در هر محفظه از ظرف واکنش یک مولکول از هر کدام) به همراه هشت مولکول  $O_2$  و هشت مولکول  $NO_2$  (در هر محفظه از ظرف واکنش چهار مولکول از هر کدام) باید رسم شود.

۲- الف) شکل ۱ (ب) شکل ۲ (پ) شکل ۳

ت) اگر بتوان یکی از مواد سمت راست (فراورده‌ها) را به روشی از سامانه خارج کرد، واکنش در جهت رفت پیشرفت می‌کند تا اینکه با تمام شدن تنها واکنش‌دهنده یا واکنش‌دهنده محدود کننده، واکنش به طور کامل انجام شده یا تا مرز کامل شدن پیش برود.

۱-

آزمایش	$K (mol^{-1}.L)$	$Q (mol^{-1}.L)$	مقایسه Q و K	جهت پیشرفت تا رسیدن به تعادل
الف	۳/۶	$\frac{(3)^2}{(1)^2(2)} = 4.5$	$Q > K$	در جهت برگشت پیش می‌رود
ب	۳/۶	$\frac{(5)^2}{(2)^2(2/5)} = 2.5$	$Q < K$	در جهت رفت پیش می‌رود
پ	۳/۶	$\frac{(0.6)^2}{(1)^2(0.1)} = 3.6$	$Q = K$	سامانه به حالت تعادل است

## ۲- الف)

آزمایش	غلظت تعادلی		K	جهت پیشرفت	Q	غلظت آغازی	
	[NO <sub>۲</sub> ]	[N <sub>۲</sub> O <sub>۴</sub> ]				[NO <sub>۲</sub> ]	[N <sub>۲</sub> O <sub>۴</sub> ]
۱	۰/۱۰	۰/۰۵	۰/۲۰	رفت	۰	۰/۱۰	۰/۰۰
۲	۰/۰۶۳	۰/۰۱۹	۰/۲۰	برگشت	∞	۰/۰۰	۰/۱۰
۳	۰/۰۸۳	۰/۰۳۴	۰/۲۰	برگشت	۰/۲۷	۰/۰۳	۰/۰۹
۴	۰/۰۹۳	۰/۰۴۳	۰/۲۰	رفت	۰/۰۰۵	۰/۰۸	۰/۰۲

$$Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0/2 \text{ mol.L}^{-1})^2}{(0/2 \text{ mol.L}^{-1})} = 0/2 \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{ب})$$

چون  $Q=K$  است پس در این سامانه، تعادل برقرار است.

## پاسخ فکر کنید صفحه ۴۷

### الف)

[SO <sub>۲</sub> ]	[O <sub>۲</sub> ]	[SO <sub>۲</sub> ]	
۰/۰۳۲	۰/۰۱۶	۰/۰۶۸	غلظت‌ها در تعادل ۱
۰/۰۵۳	۰/۰۲۷	۰/۱۴۷	غلظت‌ها در تعادل ۲

ب) غلظت همه گونه‌های شرکت کننده در واکنش افزایش یافته است.

پ) SO<sub>۲</sub>، داده‌ها نشان می‌دهند مقداری از آن مصرف و در طی واکنش به SO<sub>۳</sub> و O<sub>۲</sub> تبدیل شده تا تعادل برقرار شده است.

ت) واکنش به سمت چپ جابه‌جا شده. این در حالی است که ثابت تعادل در دمای ثابت (۷۲۷°C)، برای هر دو تعادل یکسان است.

$$K_1 = \frac{(0/068)^2}{(0/032)(0/016)} = 2/82 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

و

$$K_2 = \frac{(0/147)^2}{(0/053)(0/027)} = 2/84 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

\* توجه کنید تفاوت اندک میان K<sub>۱</sub> و K<sub>۲</sub> به دلیل گرد کردن غلظت‌های تعادلی تا

سه رقم اعشار (یا دو رقم با معنی) است.

این ویژگی نشان می‌دهد با افزودن مقداری از یک شرکت کننده به سامانه تعادلی،

واکنش در جهتی پیش می رود که با مصرف مقدار معینی از آن به تعادل جدید برسد.  
 ث) سرعت واکنش برگشت افزایش می یابد. اما در تعادل جدید سرعت واکنش رفت  
 بار دیگر با سرعت واکنش برگشت برابر می شود اما هریک از این سرعت ها در این برابری،  
 از تعادل آغازی بیشتر است.  
 ج) با افزودن  $SO_2$ ، مقدار  $Q$  افزایش یافته و  $Q > K$  خواهد شد. در این شرایط واکنش  
 در جهت برگشت پیش می رود تا به تعادل جدیدی برسد.

## پاسخ فکر کنید صفحه ۴۹

الف) تعداد مول های  $SO_2$  افزایش و تعداد مول های  $O_2$  و  $SO_2$  کاهش یافته است.  
 (توجه کنید که با کاهش حجم سامانه در دمای ثابت، غلظت هر سه ماده شرکت کننده  
 افزایش یافته است).  
 ب) با افزایش فشار، واکنش به سمت راست جابه جا شده است، تا با کاهش شمار  
 مول های گازی درون سامانه تا حدودی از فشار تحمیل شده بکاهد و دوباره به تعادل برسد.

$$K_1 = \frac{(\frac{0.068}{0.032})^2}{(\frac{0.016}{0.032})^2} = 2/82 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot L \quad (\text{پ})$$

$$K_2 = \frac{(\frac{0.7 \text{ mol}}{7.75 L})^2}{(\frac{0.3 \text{ mol}}{7.75 L})^2 (\frac{0.15 \text{ mol}}{7.75 L})} = 2/81 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot L$$

این مقایسه نشان می دهد که در دمای ثابت، با افزایش فشار وارد بر سامانه گازی،  
 مقدار ثابت تعادل تغییری نمی کند.

۲- تغییر حجم در دمای ثابت بر تعادل گازی  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  اثری نداشته و آن را  
 جابه جا نمی کند زیرا تعداد مول های گازی مواد شرکت کننده در دو سوی معادله برابر است.

## پاسخ خود را پیاز مایید صفحه ۵۰

در واکنش الف، چون در سمت راست معادله دو مول گاز و در سمت چپ آن، سه  
 مول گاز دیده می شود پس با افزایش فشار در دمای ثابت، واکنش در جهت رفت یا در جهت  
 کاهش مول های گازی پیش می رود تا به تعادل جدید برسد.



## پاسخ فکر کنید صفحه ۵۱

۱- الف) با افزایش دما واکنش در جهت رفت پیش رفته زیرا به تدریج از مول‌های  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  کاسته و بر مول‌های  $\text{CaO}(\text{s})$  و  $\text{CO}_2(\text{g})$  افزوده شده است.

ب) چون با افزایش دما واکنش در جهت رفت یا در جهت مصرف گرما تا حد امکان پیش رفته است پس این واکنش در جهت رفت گرماگیر است ( $\Delta H > 0$ ).

پ) در واکنش‌های گرماگیر با افزایش دما، واکنش در جهت رفت پیش می‌رود از این رو با افزایش مقدار مواد سمت راست و کاهش مقدار مواد سمت چپ، ثابت تعادل افزایش می‌یابد.

۲- الف) با افزایش دما مقدار  $K$  کاهش یافته است، از این رو با واکنش گرماده سروکار داریم زیرا با افزایش دما، واکنش در جهت مصرف گرما تا حد امکان یا در جهت برگشت پیش رفته است. این ویژگی نشان می‌دهد که  $\Delta H < 0$  است.  
ب) غلظت هریک از شرکت‌کننده‌ها در این سامانه برابر است با:

$$[\text{SO}_2] = 5 \times 10^{-4} = 0.0005 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{و} \quad [\text{O}_2] = 4 \times 10^{-4} = 0.0004 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3] = 5 \times 10^{-4} = 0.0005 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0.0005)^2}{(0.0005)^2 (0.0004)} = 62.5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

این مقدار ثابت تعادل کمتر از مقدار ثابت تعادل در دمای  $436^\circ\text{C}$  مطابق جدول ( $2/5 \times 10^4$ ) است، پس این دانش‌آموز، شکل سامانه را به درستی رسم نکرده است. برای تصحیح اشتباه او مقدار ثابت تعادل را برابر با  $2/5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ، مطابق جدول قرار داده و غلظت تعادلی  $\text{SO}_2$  را به دست می‌آوریم:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \rightarrow 2/5 \times 10^4 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{(0.0005)^2 (0.0004)} \rightarrow [\text{SO}_2] = 0.0004 \text{ mol.L}^{-1}$$

از آنجا که هر ذره در سامانه هم‌ارز با  $0.0004 \text{ mol}$  است، پس باید ۱۰۰ ذره  $\text{SO}_2$  در سامانه موجود باشد (۹۵ ذره  $\text{SO}_2$  دیگر باید رسم شود).

پ) چون واکنش گرماده است پس با افزایش دما واکنش در جهت برگشت پیش می‌رود از این رو از مقدار  $\text{SO}_2$  کاسته و بر مقدار  $\text{SO}_2$  و  $\text{O}_2$  نیز افزوده می‌شود.

## پاسخ فکر کنید صفحه ۵۴

الف) گاز نیتروژن حدود ۷۸ درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهد و مقدار آن نسبت به دیگر اجزای هوا بیشتر است.

ب) گاز نیتروژن از مولکول‌های پایدار و ناقطبی  $N \equiv N$ : تشکیل شده است. این مولکول‌ها با پیوند سه گانه و واکنش‌پذیری بسیار کم، شبیه یک گاز نجیب رفتار می‌کنند. پ) دمای جوش بسیار پایین گاز نیتروژن ( $-196^{\circ}C$ ) باعث می‌شود که نیتروژن مایع یک سردکننده مناسب و پرکاربرد باشد.

ت) نیتروژن به صورت  $N_2(g)$ ،  $NH_3(g)$  و نیز دیگر ترکیب‌های نیتروژن دار مانند انواع کودهای شیمیایی، الیاف و مواد منفجرشونده یکی از پرمصرف‌ترین مواد در جهان است. از این رو تولید صنعتی آن نقش مهمی در اقتصاد کشورها خواهد داشت.

## پاسخ فکر کنید صفحه ۵۵

۱- الف) با افزایش فشار در دمای ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط افزایش می‌یابد زیرا واکنش برای کاهش اثر فشار در جهت رفت یا تعداد مول‌های گازی کمتر پیش می‌رود.

ب) با افزایش دما در فشار ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط کاهش می‌یابد، زیرا واکنش گرماده است و برای کاهش اثر گرما در جهت برگشت تا حد امکان پیش می‌رود.

پ) براساس اصل لوشاتلیه افزایش فشار در دمای ثابت، کاهش دما در فشار ثابت، افزودن  $N_2$  و  $H_2$  به سامانه و خروج  $NH_3$  از سامانه، باعث پیشرفت واکنش در جهت رفت و افزایش درصد مولی آمونیاک در مخلوط می‌شود.

۲- الف) میزان پیشرفت واکنش در  $25^{\circ}C$  بیشتر می‌باشد زیرا در این دما مقدار ثابت تعادل بیشتر است.

ب) هرچند با افزایش دما شرایط سینتیکی برای این واکنش تعادلی مساعد می‌شود اما بالارفتن دما باعث کاهش ثابت تعادل یا میزان پیشرفت واکنش می‌شود، در واقع در دماهای بالاتر این واکنش به لحاظ ترمودینامیکی، نامساعد است.





## پاسخ فکر کنید صفحه ۵۶

۱- مهم‌ترین چالش پیش روی هابر، واکنش‌پذیری بسیار کم گاز نیتروژن بوده، به طوری که انرژی فعال‌سازی واکنش  $N_2$  با  $H_2$  زیاد است و حتی با ایجاد جرقه در این مخلوط گازی واکنشی رخ نمی‌دهد. کاتالیزگر مناسب می‌تواند با کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش باعث شود تا واکنش در دماهای پایین‌تری پیش برود و آمونیاک تولید گردد و سپس به تعادل برسد. این ویژگی با صرف انرژی و هزینه کمتری همراه است، از این رو راهکار پ برای تولید آمونیاک مناسب‌تر است.

۲- دمای  $4^\circ C$  مناسب‌تر است زیرا آمونیاک مایع در  $33/5^\circ C$  به گاز تبدیل شده یا گاز آمونیاک در این دما به مایع تبدیل می‌شود. با کاهش دما تا  $4^\circ C$  از میان گازهای موجود در مخلوط تعادلی، تنها گاز آمونیاک آن هم به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکول‌ها، به مایع تبدیل می‌شود. با خروج آمونیاک مایع از سامانه تعادلی، واکنش تعادلی در جهت رفت و تولید آمونیاک بیشتر پیش می‌رود.

۳- هریک از گازهای  $N_2$  و  $H_2$  پس از تهیه از منبع خود، در سامانه واکنش وارد می‌شوند. در حضور کاتالیزگر  $Fe(s)$  و دمای حدود  $55^\circ C$ ، تعادل به سرعت برقرار می‌شود. افزایش فشار تا حدود  $200$  اتمسفر تا اندازه‌ای از اثر نامطلوب و ترمودینامیکی دما می‌کاهد. با سرد کردن ناگهانی سامانه تعادلی تا  $4^\circ C$ ، تنها گاز آمونیاک است که مایع می‌شود. با خروج آمونیاک مایع از سامانه، واکنش در جهت رفت پیش می‌رود. گازهای  $N_2$  و  $H_2$  موجود در سامانه، بازگردانی شده و این چرخه بارها و بارها تکرار می‌شود.

## جابه‌جایی واکنش‌های تعادلی در مخلوط گازهای ایده آل

اگر در دما ( $T$ ) و فشار ( $p$ ) ثابت، ترکیب مخلوط گازهای ایده‌آل در حالت تعادل تغییر کند، موقعیت تعادل ممکن است جابه‌جا شود. برای تعیین جهت جابه‌جایی تعادل، باید خارج قسمت واکنش ( $Q$ ) را در هر لحظه، مد نظر داشت. تصور کنید تغییری آبی به سامانه تعادلی تحمیل شود به طوری که سامانه به هنگام تغییر تحمیل شده، فرصتی برای واکنش نداشته باشد، در این شرایط مقدار  $Q$  را با  $K$  مقایسه می‌کنیم. اگر  $Q < K$  باشد، وضعیت تعادل به سمت راست جابه‌جا می‌شود به طوری که مقدار مواد سمت راست در سامانه افزایش می‌یابد و  $Q$  بزرگ‌تر شده تا جایی که  $Q$  در تعادل جدید با  $K$  برابر می‌شود. در حالی که اگر  $Q > K$  باشد، وضعیت تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود تا مقدار مواد سمت چپ در سامانه افزایش یابد و  $Q$  کوچک‌تر شده تا جایی که  $Q$  در تعادل جدید با  $K$  برابر شود.

**تغییر دما در فشار ثابت:** هنگامی که دما در فشار ثابت برای یک سامانه تعادلی تغییر می کند، اگر  $\Delta H^\circ > 0$  باشد،  $K$  افزایش می یابد. این ویژگی نشان دهنده  $K > Q$  است، از این رو تعادل باید به سمت راست جابه جا شود تا  $Q$  افزایش یابد. در واقع برای یک تعادل گرماگیر، افزایش دما در فشار ثابت، تعادل را به سمت راست جابه جا می کند. این در حالی است که اگر  $\Delta H^\circ < 0$  باشد، با افزایش دما در فشار ثابت برای یک سامانه تعادلی،  $K < Q$  شده و جابه جایی به سمت چپ رخ می دهد.

این گفته نشان می دهد که برای سامانه بسته ای در فشار ثابت، افزایش دما تعادل را در جهتی جابه جا می کند که سیستم گرما را از محیط جذب کند.

**تغییر فشار در دمای ثابت:** تعادل گازی  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  را در نظر بگیرید. هنگامی که در دمای ثابت، فشار وارد بر سامانه دو برابر (یا حجم سامانه نصف) می شود،  $K$  ثابت می ماند اما  $Q$  افزایش می یابد زیرا:

$$Q = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{n(\text{NO})^2}{n(\text{N}_2\text{O}_4)} \times \frac{1}{V} \xrightarrow[\text{کاهش}]{\text{افزایش}} Q \propto \frac{1}{V}$$

از این رو واکنش در جهت برگشت تا رسیدن به تعادل جدید پیش می رود. توجه کنید که در تعادل جدید غلظت همه گونه ها افزایش می یابد در حالی که شمار مول های  $\text{N}_2\text{O}_4$  افزایش و شمار مول های  $\text{NO}_2$  کاهش می یابد.

به دیگر سخن با افزایش فشار در دمای ثابت، تعادل گازی برای کاهش اثر فشار، شمار مول های گازی را کاهش می دهد (به سمت مول های گازی کمتر پیش می رود). بدیهی است که در تعادل های بدون شرکت کننده های گازی، همچنین تعادل هایی که شمار مول های گازی سمت چپ با سمت راست در معادله آنها برابر است، تغییر فشار در دمای ثابت، در جابه جایی تعادل تأثیری ندارد<sup>۱</sup>.

**افزایش گاز نجیب در دما و حجم ثابت:** اگر در دما و حجم ثابت، مقداری گاز نجیب به سامانه تعادلی بیفزاییم، چون تأثیری بر روی فشار جزئی (یا غلظت) شرکت کننده ها ندارد،  $K$  و  $Q$  هیچ یک تغییر نکرده و تعادل جابه جا نمی شود. اگر در تعادل گازی همه شرکت کننده ها رفتار ایده آل داشته باشند، برای هر جزء (i) می توان نوشت:

$$pV = nRT \longrightarrow p_i = \left(\frac{n_i}{V}\right)RT = [i]RT$$

این رابطه نشان می دهد که فشار هر جزء در  $T$  و  $V$  ثابت، متناسب با غلظت مولی

۱- جابه جایی تعادل ناشی از تغییر فشار هم دما و تغییر دمای هم فشار، دلیلی بر درستی اصل لوشاتلیه در این موارد است.



آن است. در واقع فشار جزئی هر شرکت کننده متناسب با غلظت مولی بوده و به آن فشار از جنس غلظت نیز گفته می شود.

با این توصیف، فشار از جنس غلظت است که می تواند در جابه جایی تعادل مؤثر باشد. به همین دلیل افزودن گاز نجیب در  $T$  و  $V$  ثابت، بر فشار جزئی شرکت کننده ها مؤثر نبوده و تعادل را جابه جا نمی کند.

**تغییر غلظت در دما و حجم ثابت:** یکی دیگر از روش های افزایش فشار، افزودن مقداری از یکی از شرکت کننده ها به تعادل گازی در دما و حجم ثابت است، با افزایش مول های یکی از شرکت کننده ها در دما و حجم ثابت، غلظت آن شرکت کننده افزایش یافته و باعث می شود  $Q \neq K$  گردد. در این شرایط تعادل به گونه ای جابه جا می شود که دوباره  $Q = K$  شده و تعادل جدید برقرار گردد. برای نمونه افزودن اندکی  $SO_2(g)$  به تعادل گازی  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  در دما و حجم ثابت، باعث افزایش  $[SO_2]$  شده و  $Q > K$  می شود و تعادل در جهت برگشت تا برقراری تعادل جدید پیش می رود<sup>۱</sup>.

## آیا افزودن مقدار یکی از شرکت کننده ها در دما و فشار ثابت به سامانه تعادلی همیشه از اصل لوشاتلیه پیروی می کند؟

تعادل گازی  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  را در نظر بگیرید. در این تعادل کسر مولی هریک از اجزای شرکت کننده به صورت زیر تعریف می شود:  $n_t = \sum n_i = n(H_2) + n(N_2) + n(NH_3)$

$$x(H_2) = \frac{n(H_2)}{n_t}, \quad x(N_2) = \frac{n(N_2)}{n_t} \quad \text{و} \quad x(NH_3) = \frac{n(NH_3)}{n_t}$$

بدیهی است که:  $\sum x_i = 1$ .

$$K_x = \frac{x^2(NH_3)}{x(N_2) \cdot x^3(H_2)} \quad \text{برای تعادل داده شده، } K_x \text{ برابر است با:}$$

اگر در دما و فشار ثابت و معینی،  $3 \text{ mol } N_2$ ،  $1 \text{ mol } H_2$ ،  $1 \text{ mol } NH_3$ ، در سامانه بسته ای در تعادل باشند،  $K_x$  برابر است با:

$$n_t = 1 + 1 + 3 = 5 \text{ mol}$$

$$x(N_2) = \frac{3}{5} = 0.6, \quad x(H_2) = x(NH_3) = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$K_x = \frac{(0.2)^2}{(0.6)(0.2)^3} = 8.33$$

۱- فشار و غلظت اجزای شرکت کننده در تعادل، باعث تغییر  $Q$  می شود در حالی که فقط تغییر دمای سامانه تعادلی،  $K$  را تغییر می دهد.

اگر  $1 \text{ mol N}_2$  به این سامانه در  $T$  و  $p$  ثابت افزوده شود،  $K_x$  تغییری نمی‌کند در حالی که  $Q_x$  تغییر خواهد کرد زیرا:

$$Q_x = \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2) \cdot x^3(\text{H}_2)} = \frac{\left(\frac{1}{5}\right)^2}{\left(\frac{3}{5}\right)\left(\frac{1}{5}\right)^3} = 8/39$$

از آنجا که  $Q_x > K_x$  است واکنش در جهت برگشت یعنی تولید  $\text{N}_2$  و  $\text{H}_2$  پیش می‌رود. این رویداد تعجب‌آور است! با افزودن  $\text{N}_2$  به سامانه تعادلی، تعادل در جهت تولید  $\text{N}_2$  پیش رفته است! زیرا با افزایش  $\text{N}_2$ ، مقدار  $x(\text{N}_2)$  افزایش یافته اما  $x(\text{H}_2)$  و  $x(\text{NH}_3)$  کاهش می‌یابند و چون  $x(\text{H}_2)$  در مخرج  $Q_x$  به توان ۳ رسیده، اهمیت و نقش بیشتری از افزایش  $x(\text{N}_2)$  و کاهش  $x(\text{NH}_3)$  دارد. چنین نارسایی‌هایی از اصل لوشاتلیه در موارد دیگری نیز مشاهده و تأیید شده است.

