

تعادل شیمیایی (قسمت اول)

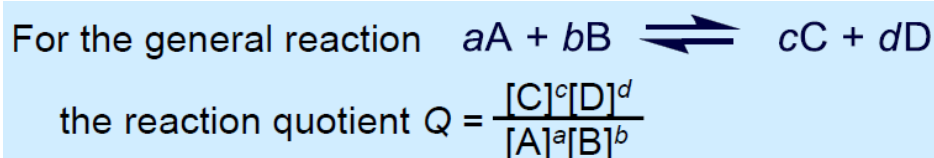


همه واکنشها دو طرفه اند و تحت شرایط مناسب به تعادل می رسند.

در حالت تعادل سرعت واکنش رفت و برگشت یکی است. در واقع تعادل یک حالت دینامیک است و در آن واکنش متوقف نمیشود ولی در سطح میکروسکوپی تغییری در غلظتها مشاهده نمیشود.

At equilibrium: rate_{forward} = rate_{reverse}

وقتی واکنش انجام می شود در هر لحظه می توان برای آن خارج قسمت واکنش یعنی Q را به صورت زیر نوشت:



وقتی واکنش به تعادل برسد Q برابر K (ثابت تعادل) می شود (به شکل 17-3 توجه کنید).

سوال: اگر Q کوچکتر از K باشد واکنش به راست پیش می رود یا چپ؟ اگر Q کوچکتر از K باشد چطور؟ چرا؟
 بنابراین با توجه به مقدار Q و K می توان جهت پیشرفت واکنش را تعیین کرد. اسلاید شماره 24 و 25 را ببینید.

واکنش تجزیه دی نیتروژن تترا اکسید را در نظر بگیرید:

Consider the reaction $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

At equilibrium rate_{fwd} = rate_{rev}

$$\text{so } k[N_2O_4]_{eq} = k[NO_2]_{eq}^2$$

$$\text{then } \frac{k_{fwd}}{k_{rev}} = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}}$$

$$K = \frac{k_{fwd}}{k_{rev}} = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}}$$

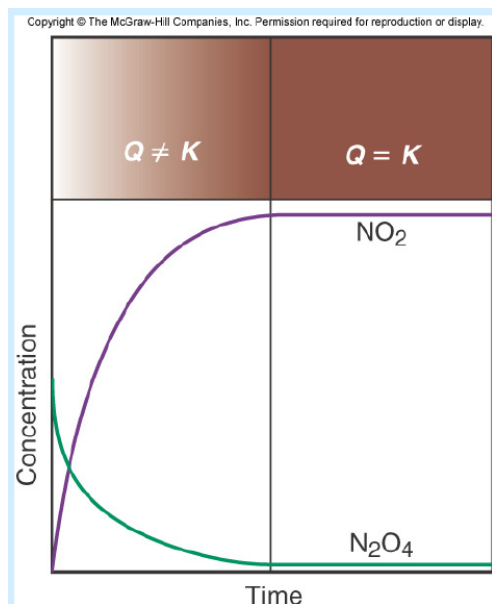


Figure 17.3 The change in Q during the N_2O_4 - NO_2 reaction.



به جدول 1-17 توجه کنید. واکنش را با غلظت‌های اولیه مختلفی از مواد درگیر در واکنش می‌توان شروع کرد و Q در لحظه شروع را محاسبه نمود. واکنش انجام می‌شود (در چه جهتی؟) و به تعادل می‌رسد. غلظت‌ها در حالت تعادل غلظت‌های تعادلی نام دارند. با استفاده از این غلظت‌های تعادلی می‌توان ثابت تعادل را محاسبه نمود. توجه کنید که مقدار K در آزمایش‌های مختلف یکسان است.

Table 17.1 Initial and Equilibrium Concentration Ratios for the N₂O₄-NO₂ System at 200°C (473 K)

Expt	Initial			Equilibrium		
	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	Q, $\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	[N ₂ O ₄] _{eq}	[NO ₂] _{eq}	K, $\frac{[\text{NO}_2]_{eq}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{eq}}$
1	0.1000	0.0000	0.0000	0.0357	0.193	10.4
2	0.0000	0.1000	∞	0.000924	0.0982	10.4
3	0.0500	0.0500	0.0500	0.00204	0.146	10.4
4	0.0750	0.0250	0.0833	0.00275	0.170	10.5

در نمونه مسئله 1-17 نوشتن Q و K را تمرین می‌کنید.

به نمونه مسئله زیر توجه کنید. با توجه به غلظت‌های اولیه در آزمایش داده شده می‌خواهیم ببینیم واکنش در چه جهتی پیش می‌رود؟

Sample Problem 17.6

Using Concentrations to Determine Reaction Direction

PROBLEM: For the reaction $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$, $K_c = 0.21$ at 100°C. At a point during the reaction, $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.12 M$ and $[\text{NO}_2] = 0.55 M$. Is the reaction at equilibrium? If not, in which direction is it progressing?

PLAN: We write an expression for Q_c , find its value by substituting the giving concentrations, and compare the value with the given K_c .

SOLUTION:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.55)^2}{(0.12)} = 2.5$$

$Q_c > K_c$, therefore the reaction is not at equilibrium and will proceed from right to left, from products to reactants, until $Q_c = K_c$.



K and the extent of reaction

مقدار K و تمایل واکنش به انجام شدن

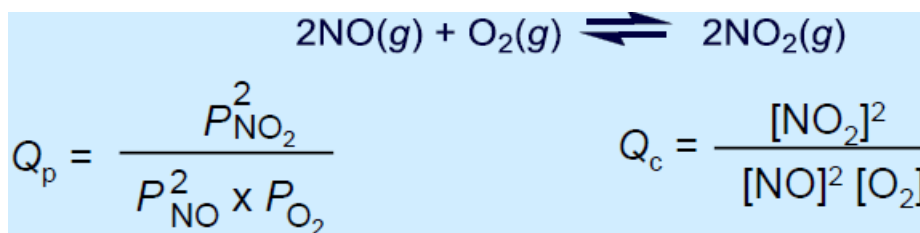
هرچه K بزرگتر باشد تمایل واکنش برای انجام، بیشتر است و منجر به تولید محصولات با بازده بیشتر می شود. به اسلاید 7 و 8 توجه کنید.

سوال: اگر واکنشی در یک ضریب ضرب شود، یا واکنشی عکس شود (به عبارت دیگر در 1- ضرب شود) و یا واکنشی از جمع چند واکنش دیگر به دست آید Q و K جدید چگونه محاسبه می شود؟

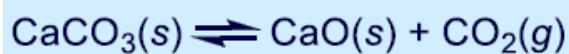
برای پاسخ این سوال به اسلایدهای شماره 14 و 15 مراجعه و نمونه مسئله 17-2 و 17-3 را ببینید.

نوشتن ثابت تعادل و یا خارج قسمت واکنش با توجه به فاز مواد موجود در واکنش:

- برای مواد محلول از غلظت مولار استفاده می شود. در این صورت ثابت تعادل با K_c نمایش داده می شود و ثابت تعادل غلظتی نام دارد.
- برای گازها می توان از فشار جزئی گاز استفاده کرد. در این صورت ثابت تعادل با K_p نمایش داده می شود و ثابت تعادل فشاری نام دارد. به عنوان مثال خارج قسمت واکنش برای واکنش زیر:



- غلظت جامدات و مایعات خالص ثابت در نظر گرفته می شود و در رابطه ثابت تعادل نوشته نمی شود.



$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

- بین ثابت تعادل غلظتی و فشاری با توجه به قانون گازها می توان رابطه زیر را نوشت:

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

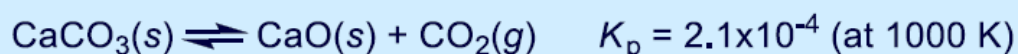
سوال: در چه صورت $K_p = K_c$ خواهد بود؟



نمونه مسئله 4-17: یافتن K_c از روی K_p برای واکنش تجزیه حرارتی کلسیم کربنات

Sample Problem 17.4 Converting Between K_c and K_p

PROBLEM: A chemical engineer injects limestone (CaCO_3) into the hot flue gas of a coal-burning power plant for form lime (CaO), which scrubs SO_2 from the gas and forms gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Find K_c for the following reaction, if CO_2 pressure is in atmospheres.



PLAN: We know K_p , so to convert between K_p , we must first determine Δn_{gas} from the balanced equation before we calculate K_c . Since pressure is in atmospheres, $R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$.

SOLUTION: $\Delta n_{\text{gas}} = 1 - 0$ since there is one gaseous product and no gaseous reactants.

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad K_c = K_p / (RT)^{\Delta n} = (2.1 \times 10^{-4})(0.0821 \times 1000)^{-1}$$

$$\boxed{= 2.6 \times 10^{-6}}$$