บทที่ 4
สมดุลเคมี
(Chemical Equilibrium)

วัตถุประสงค์

1. ความแรงของไอออน (μ)
2. สัมประสิทธิ์แอคติวิตี (f_i)
3. ประจุของไอออนในโมเลกุล
4. สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

4.1 แอคติวิตี (Activity)

$$a_i = [i]\, f_i$$

เมื่อ a_i คือ ความเข้มข้นของไอออนที่มีความไว (activity)

f_i คือ สัมประสิทธิ์แอคติวิตี (activity coefficient)

$[i]$ คือ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (molar concentration)

การแตกตัวของสาร

1. $CaSo_4$
2. Cu_2O
3. $NaCO_3$
4. $NaNO_3$
5. Cl_2O_7
6. $BeCl_2$
7. $Ba_3(PO_4)_2$
8. BCl_3
9. P_2O_4

สมบัติของสัมประสิทธิ์แอคติวิตี

(Activity coefficient; f_i)

การหาสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน

$$\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum\left(C_i Z_i^2\right)$$

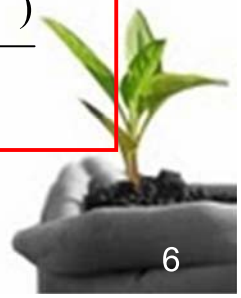
C_i คือความเข้มข้นเป็นโมลาร์ที่มีประจุเป็น Z_i

μ คือค่าความแรงของโมเลกุล

การหาความแรงของไอออนในโมเลกุล

สูตรโมเลกุล $A_x^{m+} B_y^{n-}$

$$\mu = \frac{C\,(Xm^2 + Yn^2)}{2}$$



ตัวอย่างที่ 4.1 จงหาความแรงของไอออนในสารละลาย

(1) AgBr 0.25 M **(2) H_2O_2 0.12 M**

(3) Cr_2O_3 0.10 M **(4) $Ca(OH)_2$ 1.05 M**

(1) AgBr 0.25 M

วิธีทำ

$$\mu = \frac{C(Xm^2 + Yn^2)}{2}$$

X = Ag Y = Br

$$\mu = \frac{0.25[(1)(1)^2 + (1)(1)^2]}{2}$$

แบบทดสอบ จงหาความแรงของไอออนในสารละลาย

1. H_3PO_4 0.27 M
2. CuS 1.20 M
3. Fe_3O_4 0.54 M
4. LiCl 0.17 M

สัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออนในสารละลาย

$$\log f_i = \frac{-0.512Z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

Z คือ จำนวนประจุ (บวกหรือลบ)

μ คือ ความแรงไอออนในสารละลาย

สูตรนี้สำหรับหาสัมประสิทธิ์ไอออนแต่ละชนิด (บวกหรือลบ) ในสารละลายเท่านั้น

ตัวอย่างที่ 4.2 จงการหาสัมประสิทธิ์ของไอออนใน สารละลาย LiCl 0.34 M

วิธีทำ

หาค่า μ ก่อน $\mu = \frac{C(Xm^2 + Yn^2)}{2}$

$$\mu = \frac{0.34[(1)(1)^2 + (1)(1)^2]}{2}$$

μ = ...

วิธีทำ

หาค่า f_i ต่อ $\log f_i = \frac{-0.512Z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$

หาค่า f_i ประจุบวก Li^+

$$\log f_i = \frac{-0.512(1)^2\sqrt{0.34}}{1+\sqrt{0.34}}$$

$$\log f_i = ...$$

$$f_i = ...$$

วิธีทำ

หาค่า f_i ประจุลบ Cl^-

$$\log f_i = \frac{-0.512(1)^2\sqrt{0.34}}{1+\sqrt{0.34}}$$

$$\log f_i = ...$$

$$f_i = ...$$

สัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน ;

$SO_4^{=}$

$$\log f_i = \frac{-0.512Z_i^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

$$\log f_i = \frac{-0.512(2^2)\sqrt{0.08}}{1+\sqrt{0.08}}$$

$$\log f_i = -0.45$$

$$f_i = 10^{-0.45} = 0.35$$

แบบทดสอบ จงหาสัมประสิทธิ์ของไอออนในสารละลายต่อไปนี้

(1) AgBr 0.56 M

(2) H_2O_2 0.32 M

(3) Cr_2O_3 0.19 M

(4) $Ca(OH)_2$ 1.14 M

การหาสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของโมเลกุล

สูตรโมเลกุล $A_x^{m+}B_y^{n-}$

$$\log f(\pm) = \frac{-0.512Z_mZ_n\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

ถ้าสารละลายเจือจางมาก ๆ

$$\log f(\pm) = -0.512Z_mZ_n\sqrt{\mu}$$

NaCl : $\mu = 0.08$ ⇒ $\log f(\pm) = \dfrac{-0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$

$$\log f(\pm) = \frac{-0.512(1)(1)\sqrt{0.08}}{1+\sqrt{0.08}}$$

$$\log f(\pm) = -0.112886379$$

$$f(\pm) = 10^{-0.112886379} = 0.75$$

4.3 ค่าคงที่ของสมดุล (Equilibrium constants)

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$K_{eq} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$

K_{eq} เป็นค่าคงที่สมดุลเทอร์โมไดนามิกส์

(thermodynamic equilibrium constant)

$$K_{eq} = \frac{f_C[C] f_D[D]}{f_A[A] f_B[B]} = \frac{f_C f_D[C][D]}{f_A f_B[A][B]}$$

$$\frac{f_A f_B}{f_C f_D} \cdot K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\frac{f_A f_B}{f_C f_D} \cdot K_{eq} = K_{prae} = K$$

$$\therefore \quad K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

1. ผลของความเข้มข้น (effect of concentration)

2. ผลขององค์ประกอบต่าง ๆ ในสารละลาย

(effect of composition of solution)

3. ผลของอุณหภูมิ (effect of temperature)

3. ผลของอุณหภูมิ (effect of temperature)

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

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{2.303R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

R คือค่าคงที่ของก๊าซเท่ากับ 0.001987 Kcal/°K mole

ตัวอย่างที่ 4.3 จากการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซแอมโมเนียกับไนโตเจนไดออกไซด์พบว่าค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิ 600 K มีค่าเท่ากับ 0.358 $dm^3\ mol^{-1}sce^{-1}$ และที่อุณหภูมิ 716 K มีค่าเท่ากับ 13.0 $dm^3\ mol^{-1}sce^{-1}$ จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี

วิธีทำ

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{2.303R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

4. ผลของตัวทำละลาย (effect of solvent)

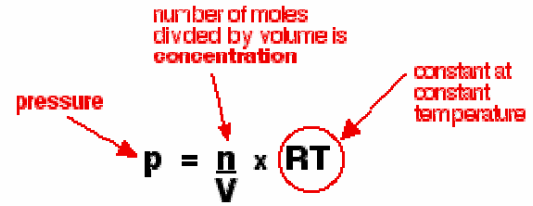
ตัวทำละลาย (Solvent)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric Constant)	ค่าคงที่ของการแตกตัว (Dissociation Constant)
น้ำ	78.5	2×10^{-5}
Methanol	24.3	5×10^{-11}
Ethanol	32.6	5×10^{-10}

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

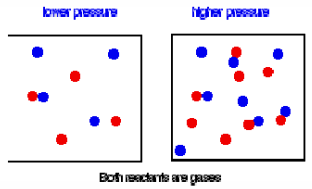
5. ผลของความดัน (effect of pressure)

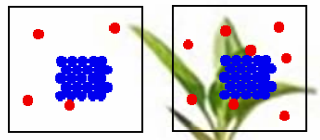
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$pV = nRT$$



http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/pressure.html

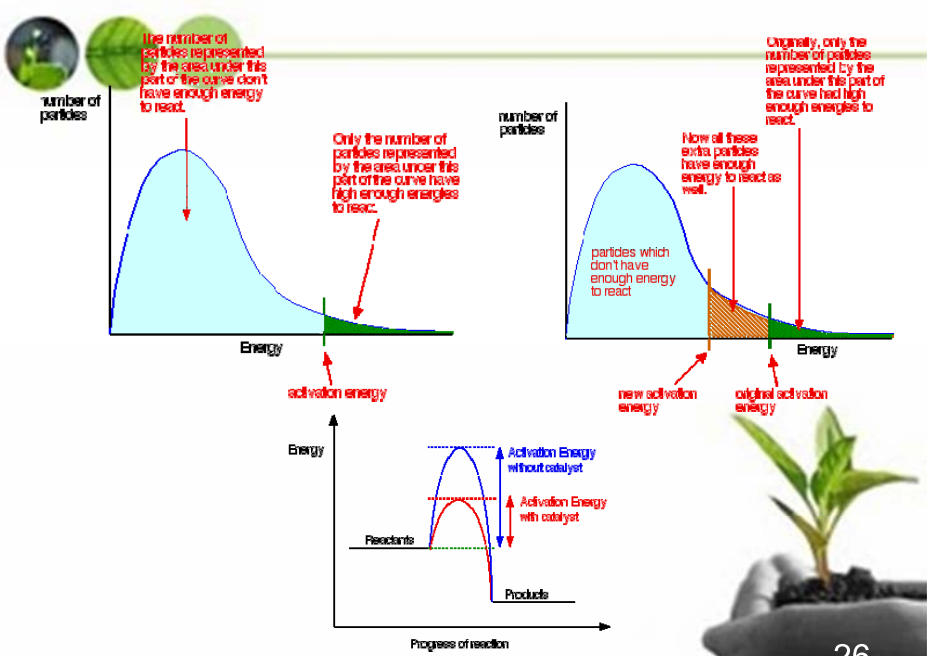




สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

6. ปฏิกิริยาของตัวเร่ง (effect of catalyst)

reaction	catalyst
Decomposition of hydrogen peroxide	manganese(IV) oxide, MnO_2
Nitration of benzene	concentrated sulphuric acid
Manufacture of ammonia by the Haber Process	iron
Conversion of SO_2 into SO_3 during the Contact Process to make sulphuric acid	vanadium(V) oxide, V_2O_5
Hydrogenation of a C=C double bond	nickel



4.5 สมการพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณสมดุลเคมี

1. มวลสมดุล (Mass balance equation, MBE)

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

$$= 0.02 \ M$$

2. สมการประจุสมดุล (Charge balance equation, CBE)

$$2H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$

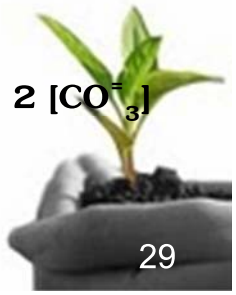
$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO^{=}$$

$$CO^{=}_3 + H_2O \rightarrow HCO^-_3 + OH^-$$

$$HCO^-_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + OH^-$$

สมการประจุคือ

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HCO^-_3] + 2[CO^{=}_3]$$



จบการบรรยาย