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. $KMnO_4$
2. CdO
3. KNO_3
4. ZnS
5. Ag_2S
6. $LiCl$
7. $La_2(SO_4)_3$
8. $MgCl_3$
9. $Al(ClO_4)_3$

สมบัติของสัมประสิทธิ์แอคติวิตี

(Activity coefficient; f_i)

การหาสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน

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

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

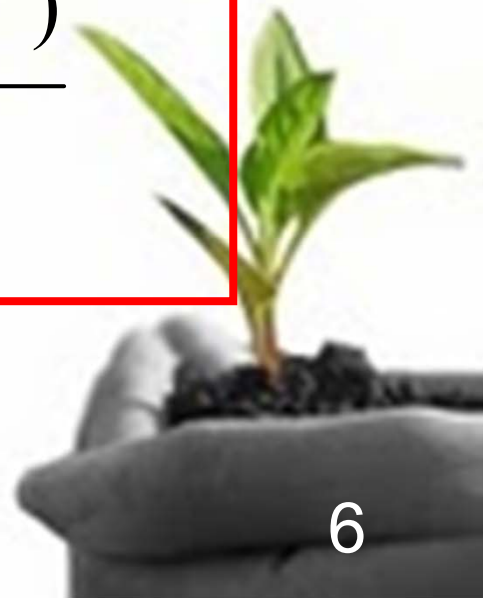
C_i คือความเข้มข้นเป็นโมลาร์ที่มีประจุเป็น Z_i

μ คือค่าความแรงของโมเลกุล

การหาความแรงของไอออนในโมเลกุล

สูตรโมเลกุล $A_x^{m+} B_y^{n-}$

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



$$A_x^{m+} B_y^{n-}$$

1. $KMnO_4$

2. CdO

3. $LiCl$

4. $La_2(SO_4)_3$

ตัวอย่างที่ 4.1 จงหาค่าความแรงของไอออนในสารละลายผสมที่ประกอบด้วย NaCl 1.02 M และ K_2SO_4 0.02 M

NaCl

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

$$\mu = \frac{1.02\left[(1x1^2) + (1x1^2)\right]}{2}$$

$$= \text{.....}$$

K_2SO_4

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

$$\mu = \frac{0.02[(2x1^2) + (1x2^2)]}{2}$$

= .....

แบบทดสอบ

จงหาค่าความแรงของไอออนและสัมประสิทธิแอคติวิตีของไอออนต่อไปนี้

1. Tl_2S 0.18 M μ= …… : f_i = ……
2. AgBr 1.05 M μ= ……
3. $MgCl_2$ 0.38 M μ= ……
4. Al_2O_3 0.14 M μ= ……

1. NaCl 0.10 M

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

$$= \frac{0.10[(1x1^{2}) + (1x1^{2})]}{2}$$

= .....

สัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน ;

Na^+, Cl^-

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

$$\log f_i = \frac{-0.512(1^2)\sqrt{0.10}}{1+\sqrt{0.10}}$$

$$\log f_i = ...$$

$$f_i = 10^{.....} = ...$$

สัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน ;

$SO_4^{=}$

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

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

$$\log f_i = -0.45$$

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

การหาสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของโมเลกุล

สูตรโมเลกุล $A_x^{m+} B_y^{n-}$

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

ถ้าสารละลายเจือจางมาก ๆ

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

AgI : μ = 0.05 ⇒ $\log f(\pm) = \frac{-0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$

$\log f(\pm) = \frac{-0.512(1)(1)\sqrt{0.05}}{1+\sqrt{0.05}}$

$\log f(\pm) = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

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

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)

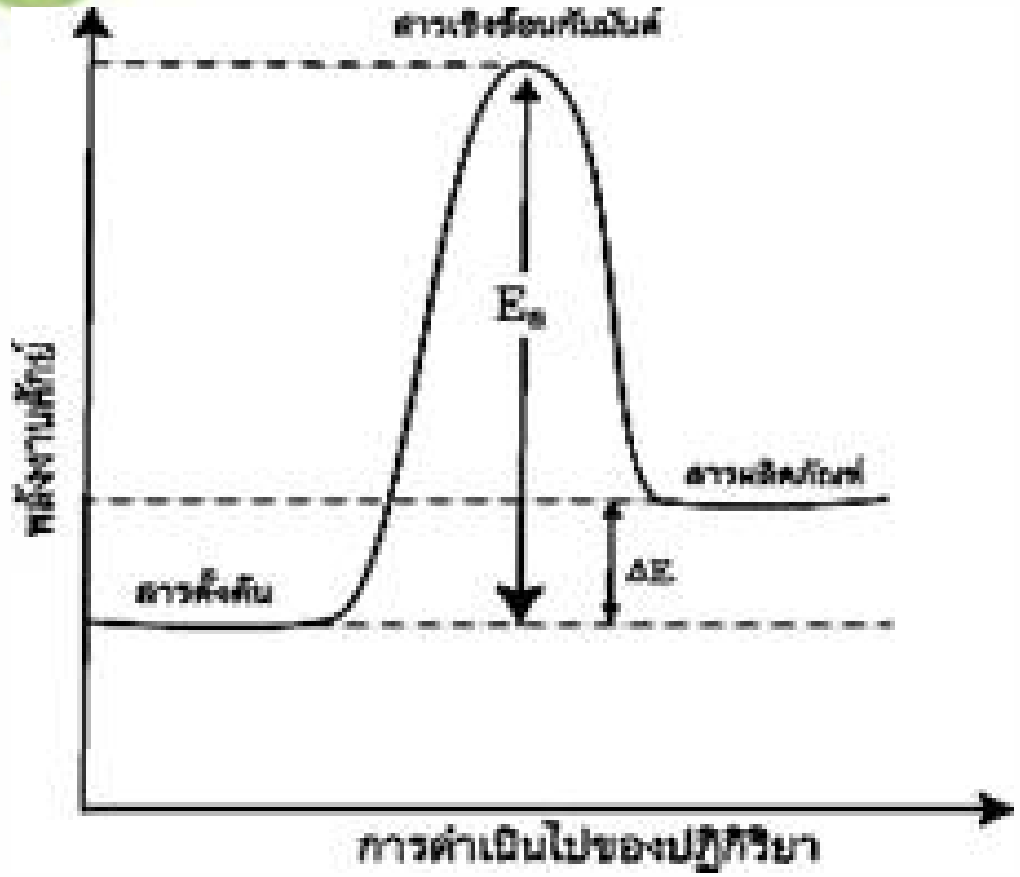
2. ผลขององค์ประกอบต่าง ๆ ในสารละลาย
(effect of composition of solution)

3. ผลของอุณหภูมิ (effect of temperature)

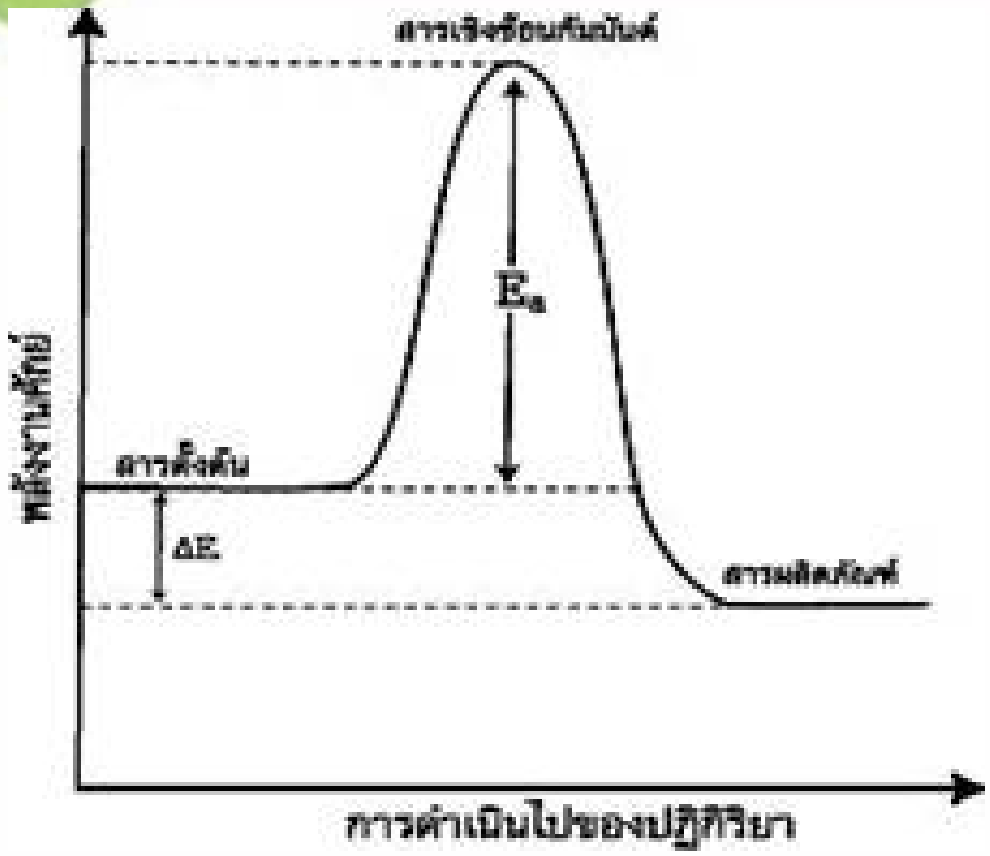
3. ผลของอุณหภูมิ (effect of temperature)

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

R คือค่าคงที่ของก๊าซเท่ากับ 0.001987 Kcal/°K mole



แผนภูมิพลังงานของปฏิกิริยาดูดความร้อน



แผนภูมิพลังงานของปฏิกิริยาคายความร้อน

ตัวอย่างที่ 4.2 จากปฏิกิริยา $C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO_2$

ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 1073° K มีการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปีมาตรฐาน (ΔH°) เท่ากับ 40.9 Kcal/mole และมีค่าคงที่ของสมดุลเท่ากับ 5.61 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิ 1173°K

(R = 0.001987 Kcal/°K.mole)

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

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\log \frac{K_2}{5.61} = \frac{-40.9\text{Kcal/mole}}{2.303 \times 0.001987\text{Kcal/}^{\circ}\text{K.mole}} \left(\frac{1}{1173\ ^{\circ}\text{K}} - \frac{1}{1073\ ^{\circ}\text{K}} \right)$$

$$\log K_2 - 0.749 = -8.94 \times 10^3 (8.52 \times 10^{-4} - 9.32 \times 10^{-4})$$

$$= -8.94 \times 10^3 (-8.00 \times 10^{-5})$$

$$= 1.464$$

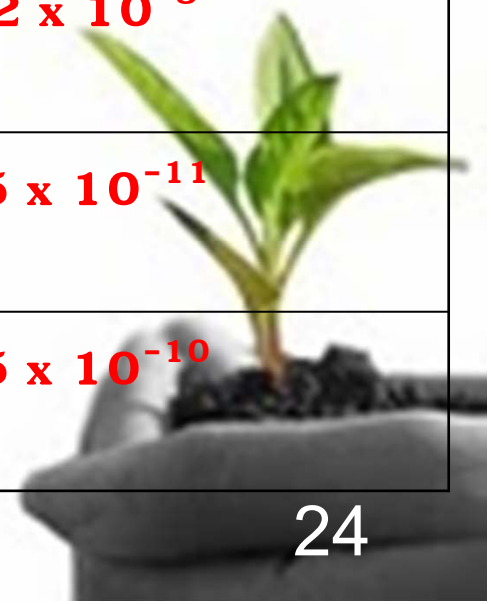
$$K_2 = 29.12$$

** ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้น ค่า K_2 มากกว่า K_1 เพราะเป็นการเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบ

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}

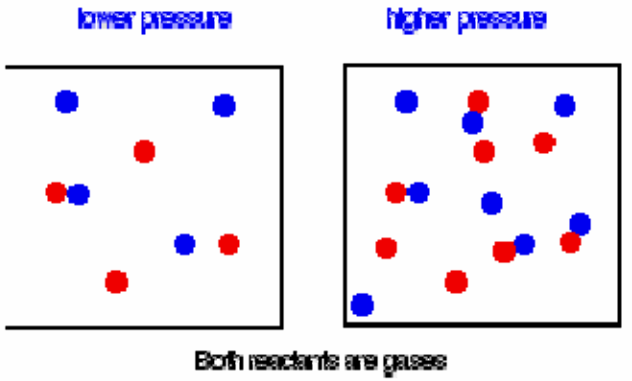


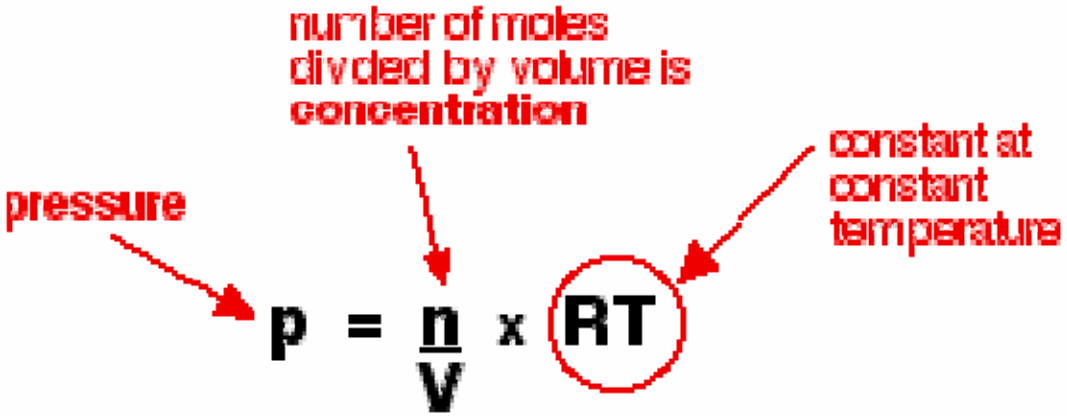
สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

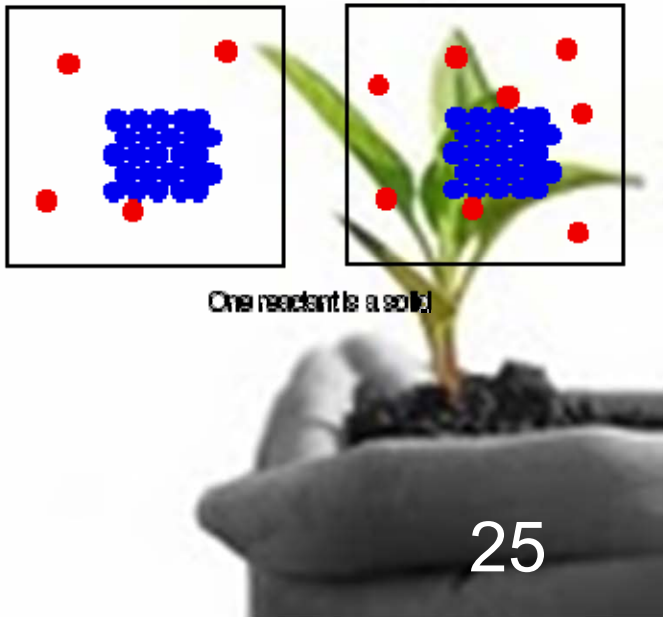
5. ผลของความดัน (effect of pressure)

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

$$pV = nRT$$





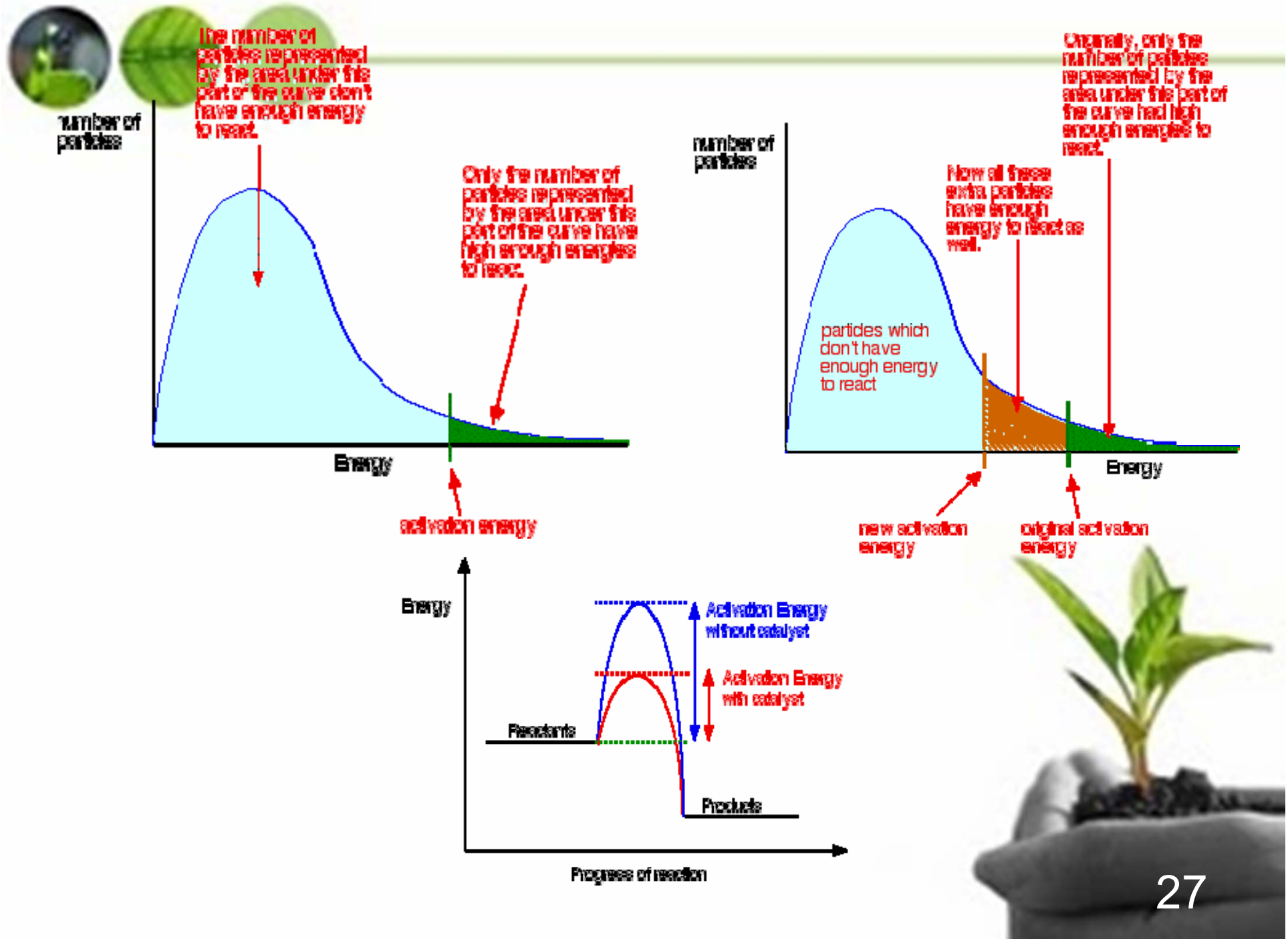


http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/pressure.html

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


number of particles
The number of particles represented by the area under this part of the curve don't have enough energy to react.
Only the number of particles represented by the area under this part of the curve have high enough energies to react.
Energy
activation energy
number of particles
Originally, only the number of particles represented by the area under this part of the curve had high enough energies to react.
Now all these extra particles have enough energy to react as well.
partides which don't have enough energy to react
Energy
new activation energy
original activation energy
Energy
Activation Energy without catalyst
Activation Energy with catalyst
Reactants
Products
Progress of reaction

จบการบรรยาย