สมดุลเคมี

Chemical Equilibrium

ภาควิชาวิทยาศาสตร์กายภาพและวัสดุศาสตร์ (สาขาเคมี)
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
ม.เกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

1

เนื้อหา

- ลักษณะทั่วไปของสภาวะสมดุล
- ค่าคงที่สมดุล (*K*)
- ข้อสรุปเกี่ยวกับค่า *K*
- หลักของเลอชาเตอลิเยร์

2

2

ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

- ปฏิกิริยาผันกลับได้ คือ ปฏิกิริยาที่สารผลิตภัณฑ์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้สารตั้งต้น
- สารตั้งต้น (reactant) $\rightleftharpoons$ ผลิตภัณฑ์ (product)

  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

  - กระบวนการเดินหน้า (forward reaction)

    $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

  - กระบวนการย้อนกลับ (backward reaction)

    $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$

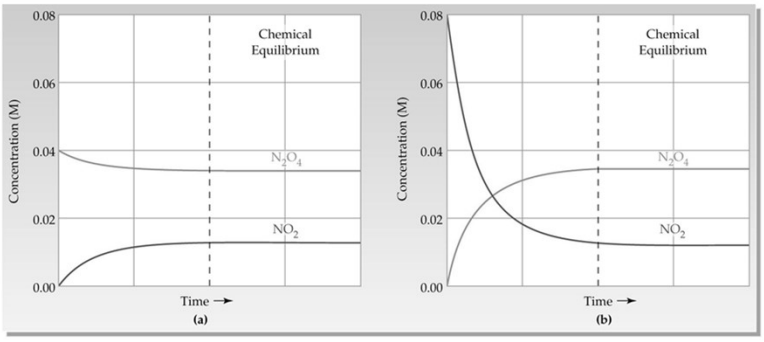
3

3

ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

- การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 และ N_2O_4



(A) เมื่อ N_2O_4 เป็นสารตั้งต้น (B) เมื่อ NO_2 เป็นสารตั้งต้น

4

4

ลักษณะทั่วไปของสมดุลเคมี

- ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เมื่อระบบเข้าสู่สมดุล
  - สมบัติมหัพภาคของระบบ เช่น ความเข้มข้นของสาร ความหนาแน่น ความดัน มีค่าคงที่
  - แต่ระบบไม่ได้หยุดนิ่ง ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงในระดับจุลภาค
- สมดุลลักษณะนี้ เรียกว่า สมดุลพลวัต (dynamic equilibrium)

5

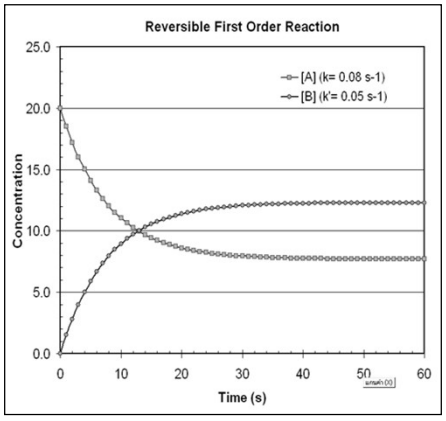
5

สมดุลพลวัต (Dynamic Equilibrium)

$$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B$$

- Forward Reaction
  - $r_f = k_f [A]$
- Backward Reaction
  - $r_b = k_b [B]$

Equilibrium



6

6

ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant)

- สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนเดียว

$$aA + bB \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

ที่ภาวะสมดุล จะได้ $k_f[A]^a[B]^b = k_b[C]^c[D]^d$

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

Products / Reactants

K เป็นค่าคงที่สมดุล (ขึ้นกับอุณหภูมิ)

- K มาก มีผลิตภัณฑ์มาก ($k_f >> k_b$)
- K น้อย มีสารตั้งต้นมาก ($k_f << k_b$)

7

ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant; K)

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

ที่ 25 °C

Initial Conc.		Equilibrium Conc.		Equi. Const.
$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[NO_2]^2/[N_2O_4]$
0.0400	0.0000	0.0337	0.0125	4.64×10^{-3}
0.0000	0.0800	0.0337	0.0125	4.64×10^{-3}
0.0600	0.0000	0.0522	0.0156	4.64×10^{-3}
0.0000	0.0600	0.0246	0.0107	4.64×10^{-3}
0.0200	0.0600	0.0429	0.0141	4.64×10^{-3}

8

ปฏิกิริยาที่เกิดในหลายขั้นตอน

- ปฏิกิริยา $2A + B \rightleftharpoons C + D$
  - step 1: $2A \rightleftharpoons A_2$

$$K_1 = \frac{[A_2]}{[A]^2}$$

  - step 2: $A_2 + B \rightleftharpoons C + D$

$$K_2 = \frac{[C][D]}{[A_2][B]}$$

  - ค่า K ของปฏิกิริยารวม

$$K = K_1 K_2 = \frac{[A_2]}{[A]^2}\frac{[C][D]}{[A_2][B]} = \frac{[C][D]}{[A]^2[B]}$$

- ค่า K ของปฏิกิริยารวม เท่ากับผลคูณของ K ในปฏิกิริยาย่อย

9

ตัวอย่างสมการค่าคงที่สมดุล

- $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

$$K = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

- $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

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

- $2H_2O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + O_2(g)$

$$K = \frac{[H_2O]^2[O_2]}{[H_2O_2]^2}$$

10

แบบฝึกหัด (1)

- จงเขียนสมการค่า K
  - $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$
  - $CH_4(g) + 2H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4H_2(g)$
  - $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$

11

สมดุลของปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

- พิจารณาปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยสารมากกว่าหนึ่งวัฏภาค

$$Pb^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons Pb(s) + Zn^{2+}(aq)$$

$$K = \frac{[Pb(s)][Zn^{2+}]}{[Zn(s)][Pb^{2+}]}$$

  - ค่าความเข้มข้นของของแข็ง (s) และของเหลวบริสุทธิ์ (l) มีค่าคงที่

$$K_C = K\frac{[Zn(s)]}{[Pb(s)]} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$$

  - ค่า K_C คือค่าคงที่สมดุลเมื่อพิจารณาเฉพาะความเข้มข้นของสารละลาย (อาจพิจารณาว่า ความเข้มข้นของแข็งหรือของเหลวบริสุทธิ์เท่ากับ 1)

12

สมดุลของปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับแก๊ส

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

- ในกรณีของแก๊ส อาจใช้ความดันแทนความเข้มข้นได้ โดยค่าคงที่ที่ได้จะเรียกว่า K_P

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

13

13

ข้อสรุปเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

1. การระบุค่าคงที่สมดุล ต้องระบุสมการเคมีและอุณหภูมิ (ถ้าใช้สัมประสิทธิ์ต่างกันค่า K จะต่างกัน)

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

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

$$2H_2(g) + 2I_2(g) \rightleftharpoons 4HI(g)$$

$$K' = \frac{[HI]^4}{[H_2]^2[I_2]^2} = K^2$$

14

14

ข้อสรุปเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

2. ถ้าเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาย้อนกลับ ค่าคงที่สมดุลจะเป็นส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลเดิม

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

$$K' = \frac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K}$$

15

15

ข้อสรุปเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

3. สำหรับปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอนย่อย
   K รวมของปฏิกิริยา = ผลคูณค่า K ของปฏิกิริยาย่อย

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \ldots$$

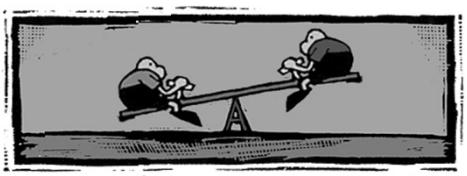
4. ความเข้มข้นของ ของเหลว และ ของแข็งบริสุทธิ์ มีค่าคงที่ (= 1) ค่า K ที่ได้จะเป็น K_c
5. สามารถใช้ความดันแทนความเข้มข้นของแก๊สในการ หาค่า K (ซึ่งจะเป็น K_p)

16

16

หลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier's Principle)

- ระบบในสภาวะสมดุล เมื่อมีปัจจัยรบกวน สมดุลของระบบจะเสียไป
- ระบบจะปรับตัวไปในทิศทางที่จะลดผลกระทบจากปัจจัยรบกวน แล้วเข้าสู่สมดุลใหม่



17

17

อิทธิพลของความเข้มข้นต่อสมดุล

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

- ที่สมดุล

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K$$

- เมื่อเติม $N_2(g)$ หรือ $H_2(g)$ จะรบกวนสมดุลทำให้

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} < K$$

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

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K$$

- เมื่อเติม $NH_3(g)$ จะรบกวนสมดุลโดยทำให้

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} > K$$

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

18

18

อิทธิพลของความดันต่อสมดุล

- ความดันมีผลโดยตรงต่อปริมาตรของสาร (แก๊ส)
- ถ้าจำนวนโมลของแก๊สของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในสมการเคมีเท่ากัน ($\Delta n_g = 0$) ความดันไม่มีผลต่อสมดุล
  - $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$
  - $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

  $\Delta n_g = 0$
- ถ้าจำนวนโมลของแก๊สของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ไม่เท่ากัน ($\Delta n_g \neq 0$) ความดันจะมีผลต่อสมดุล
  - $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ $\leftarrow \Delta n_g = 3-2 = 1$

19

19

อิทธิพลของความดันต่อสมดุล

$$2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$$

- ที่สมดุล

$$\frac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} = K_P$$

- เพิ่มความดัน หรือ ลดปริมาตรภาชนะ

$$\boxed{\frac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} > K_P}$$

$2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ ลดจำนวนโมลของแก๊ส

เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

$$\boxed{\frac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} = K_P}$$

- ลดความดัน หรือ เพิ่มปริมาตรภาชนะ

$$\boxed{\frac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} < K_P}$$

$2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ เพิ่มจำนวนโมลของแก๊ส

เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า

20

20

อิทธิพลของอุณหภูมิต่อสมดุล

- ในปฏิกิริยาผันกลับได้ซึ่งมีทั้งการดูดกลืนและการคายความร้อน
- ถ้าปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นแบบคายความร้อน ปฏิกิริยาผันกลับจะเป็นแบบดูดกลืนความร้อน

$$A \underset{\Delta H\ (+)}{\overset{\Delta H\ (-)}{\rightleftharpoons}} B$$

- หากเพิ่มหรือลดอุณหภูมิชั่วคราว ระบบจะกลับสู่สมดุลเดิม (K ไม่เปลี่ยน)
- หากเพิ่มหรือลดอุณหภูมิตลอดกระทั่งถึงสมดุล ระบบจะอยู่ในสมดุลใหม่ (K เปลี่ยน)

21

อิทธิพลของอุณหภูมิต่อสมดุล

- การเพิ่มความร้อนแก่ระบบในเคมีที่อยู่ในสมดุล จะทำให้สมดุลเปลี่ยนไปในทิศทางที่เป็นการดูดกลืนความร้อน เช่น

  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + \text{heat}$ (ΔH เป็นลบ)

  - การเกิดแอมโมเนีย เป็น ปฏิกิริยาคายความร้อน
  - การสลายตัวของแอมโมเนีย เป็น ปฏิกิริยาดูดความร้อน
- ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ระบบจะคายความร้อนได้น้อยลง สมดุลจะเลื่อนไปในทิศทางที่ดูดความร้อน
- ถ้าลดอุณหภูมิ ระบบจะคายความร้อนได้มากขึ้น สมดุลจะเลื่อนไปในทิศทางที่คายความร้อน

22

ตัวเร่งปฏิกิริยาและสมดุลเคมี

- ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ทำให้ปฏิกิริยาถึงจุดสมดุลเร็วขึ้น
  - เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเดินหน้า
  - เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนหลัง
  - ค่าคงที่สมดุลไม่เปลี่ยนแปลง
- ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เปลี่ยนแปลงสมดุล

23