



สมดุลเคมี

Chemical Equilibrium

ภาควิชาวิทยาศาสตร์กายภาพและวัสดุศาสตร์ (สาขาเคมี)

คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

1

เนื้อหา

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

2

2

ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

- ปฏิกิริยาผันกลับได้ คือ ปฏิกิริยาที่สารผลิตภัณฑ์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้สารตั้งต้น

- สารตั้งต้น (reactant) \rightleftharpoons ผลิตภัณฑ์ (product)



- กระบวนการเดินหน้า (forward reaction)



- กระบวนการย้อนกลับ (backward reaction)



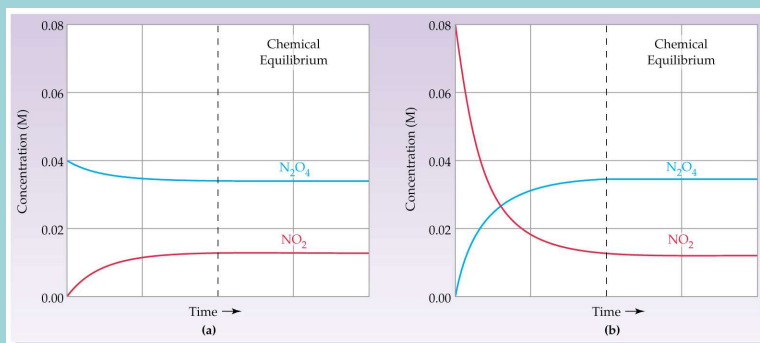
3

3

ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)



- 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)

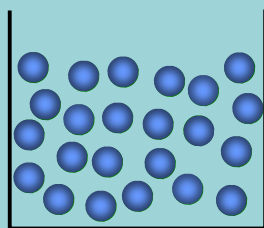
5

5

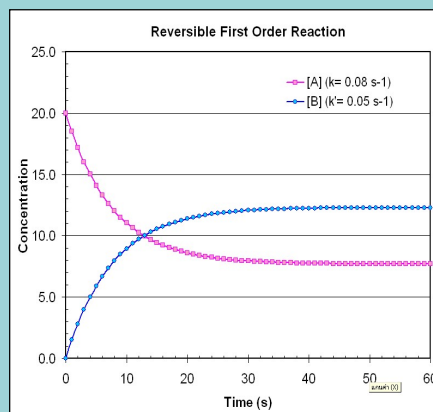
สมดุลพลวัต (Dynamic Equilibrium)



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



Equilibrium



6

6

ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant)

- สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนเดียว



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 ($k_f \gg k_b$)
- K น้อย มีสารตั้งต้นมาก ($k_f \ll k_b$)

7

7

ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant; K)



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

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

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

10

แบบฝึกหัด (1)

- จงเขียนสมการค่า K

- $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)}$
- $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{S(g)} \rightleftharpoons \text{CS}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{(g)}$
- $2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NOCl(g)}$

11

11

สมดุลของปฏิกิริยารีดอกซ์

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

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

- ค่าความเข้มข้นของของแข็ง (s) และของเหลวบริสุทธิ์ (l) มีค่าคงที่

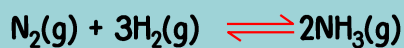
$$K_c = K \frac{[\text{Zn(s)}]}{[\text{Pb(s)}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

- ค่า K_c คือค่าคงที่สมดุลเมื่อพิจารณาเฉพาะความเข้มข้นของสารละลาย (อาจพิจารณาว่า ความเข้มข้นของแข็งหรือของเหลวบริสุทธิ์เท่ากับ 1)

12

12

สมดุลของปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับแก๊ส



- ในกรณีของแก๊ส อาจใช้ความดันแทนความเข้มข้นได้ โดยค่าคงที่ที่ได้จะเรียกว่า K_p

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

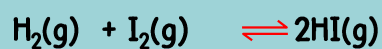
$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

13

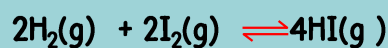
13

ข้อสรุปเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

1. การระบุค่าคงที่สมดุล ต้องระบุสมการเคมีและอุณหภูมิ (ถ้าใช้สัมประสิทธิ์ต่างกันค่า K จะต่างกัน)



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$



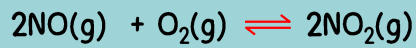
$$K' = \frac{[\text{HI}]^4}{[\text{H}_2]^2[\text{I}_2]^2} = K^2$$

14

14

ข้อสรุปเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

2. ถ้าเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาย้อนกลับ ค่าคงที่สมดุลจะเป็นส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลเดิม



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$



$$K' = \frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K}$$

15

15

ข้อสรุปเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

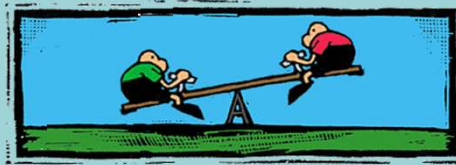
3. สำหรับปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอนย่อย
K รวมของปฏิกิริยา = ผลคูณค่า K ของปฏิกิริยาย่อย
- $$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots$$
4. ความเข้มข้นของ ของเหลว และ ของแข็งบริสุทธิ์ มีค่าคงที่ (= 1) ค่า K ที่ได้จะเป็น K_c
5. สามารถใช้ความดันแทนความเข้มข้นของแก๊สในการ หาค่า K (ซึ่งจะเป็น K_p)

16

16

หลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier's Principle)

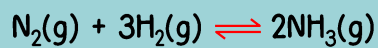
- ระบบในสภาวะสมดุล เมื่อมีปัจจัยรบกวน สมดุลของระบบจะเสียไป
- ระบบจะปรับตัวไปในทิศทางที่จะลดผลกระทบจากปัจจัยรบกวน แล้วเข้าสู่สมดุลใหม่



17

17

อิทธิพลของความเข้มข้นต่อสมดุล

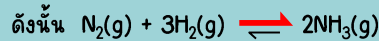


- ที่สมดุล

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K$$

- เมื่อเติม $\text{N}_2(\text{g})$ หรือ $\text{H}_2(\text{g})$ จะรบกวนสมดุลทำให้

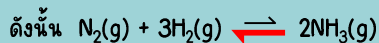
$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} < K$$



ลดสารตั้งต้น
เพิ่มผลิตภัณฑ์

- เมื่อเติม $\text{NH}_3(\text{g})$ จะรบกวนสมดุลโดยทำให้

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} > K$$



เพิ่มสารตั้งต้น
ลดผลิตภัณฑ์

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K$$

18

18

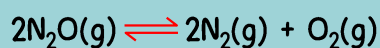
อิทธิพลของความดันต่อสมดุล

- ความดันมีผลโดยตรงต่อปริมาตรของสาร (แก๊ส)
- ถ้าจำนวนโมลของแก๊สของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในสมการเคมีเท่ากัน ($\Delta n_g = 0$) ความดันไม่มีผลต่อสมดุล
 - $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$
 - $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
- ถ้าจำนวนโมลของแก๊สของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ไม่เท่ากัน ($\Delta n_g \neq 0$) ความดันจะมีผลต่อสมดุล
 - $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g) \quad \leftarrow \Delta n_g = 3-2 = 1$

19

19

อิทธิพลของความดันต่อสมดุล

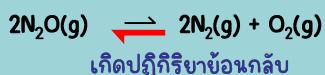


- ที่สมดุล

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

- เพิ่มความดัน หรือ ลดปริมาตรภาชนะ

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



ลดจำนวนโมลของแก๊ส

- ลดความดัน หรือ เพิ่มปริมาตรภาชนะ

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



เพิ่มจำนวนโมลของแก๊ส

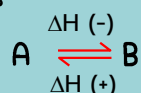
$$\frac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} = K_P$$

20

20

อิทธิพลของอุณหภูมิต่อสมดุล

- ในปฏิกิริยาผันกลับได้ซึ่งมีทั้งการดูดกลืนและการคายความร้อน
- ถ้าปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นแบบคายความร้อน ปฏิกิริยาผันกลับจะเป็นแบบดูดกลืนความร้อน



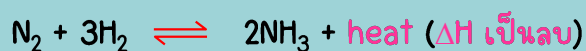
- หากเพิ่มหรือลดอุณหภูมิชั่วคราว ระบบจะกลับสู่สมดุลเดิม (K ไม่เปลี่ยน)
- หากเพิ่มหรือลดอุณหภูมิตลอดกระทั่งถึงสมดุล ระบบจะอยู่ในสมดุลใหม่ (K เปลี่ยน)

21

21

อิทธิพลของอุณหภูมิต่อสมดุล

- การเพิ่มความร้อนแก่ระบบในเคมีที่อยู่ในสมดุล จะทำให้สมดุลเปลี่ยนไปในทิศทางที่เป็นการดูดกลืนความร้อน เช่น



- การเกิดแอมโมเนีย เป็น ปฏิกิริยาคายความร้อน
- การสลายตัวของแอมโมเนีย เป็น ปฏิกิริยาดูดความร้อน
- ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ระบบจะคายความร้อนได้น้อยลง **สมดุลจะเลื่อนไปในทิศทางที่ดูดความร้อน**
- ถาลดอุณหภูมิ ระบบจะคายความร้อนได้มากขึ้น **สมดุลจะเลื่อนไปในทิศทางที่คายความร้อน**

22

22

ตัวเร่งปฏิกิริยาและสมดุลเคมี

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