สมดุลเคมี
Chemical Equilibrium

สาขาวิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
ม.เกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

เนื้อหา

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

ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

- **ปฏิกิริยาผันกลับ**ได้คือปฏิกิริยาที่สารผลิตภัณฑ์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับและได้สารตั้งต้นกลับคืนมา

สารตั้งต้น (reactant) $\rightleftharpoons$ **ผลิตภัณฑ์** (product)

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

- **กระบวนการเดินหน้า** (forward reaction)

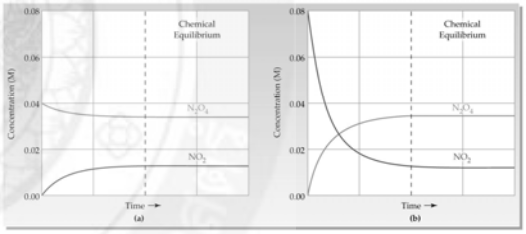
$N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

- **กระบวนการย้อนกลับ** (backward reaction)

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

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

- การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 และ N_2O_4



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

สมดุลเคมี (Chemical Equilibrium)

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B$$

$$r_f = k_f[A] = r_b = k_b[B]$$

- r_f = อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า
- r_b = อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ
- r_f และ r_b ขึ้นกับสมบัติเฉพาะตัวและความเข้มข้นของสารตั้งต้นของปฏิกิริ ยานั้น ๆ
- เมื่ออัตราเดินหน้าและย้อนกลับ เท่ากัน **($r_f=r_b$)** ระบบจะอยู่ในสมดุล
- ที่สมดุล ความเข้มข้นของสารทุกตัวในปฏิกิริยาจะคงที่

ลักษณะทั่วไปของสมดุลเคมี

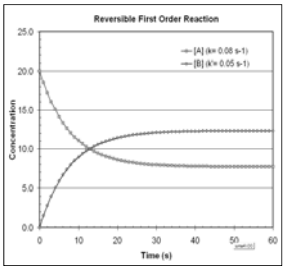
- ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เมื่อระบบเข้าสู่สมดุล ระบบไม่ได้หยุดนิ่ง ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงตลอด แต่ สมบัติต่าง ๆ ของระบบจะคงที่เช่น ความเข้มข้นของสาร ความหนาแน่น ความดัน สมดุลลักษณะนี้เรียกว่า **สมดุลพลวัต** (dynamic equilibrium)

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



ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant)

- สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนเดียว (single-step reaction)

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

ที่ภาวะสมดุลจะได้

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

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

Products / Reactants

ผลคูณความเข้มข้น (reaction quotient, Q)

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

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

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

ผลคูณความเข้มข้น (Reaction Quotient)

- Reaction Quotient (Q) คือ ผลคูณความเข้มข้น หรือ ผลคูณไอออน สำหรับปฏิกิริยาใด ๆ $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

ผลคูณความเข้มข้น $= Q = \frac{a(C)^c a(D)^d}{a(A)^a a(B)^b}$

- $a(X)$ คือกัมมันตภาพ (activity) ของสาร X
- ค่ากัมมันตภาพอาจประมาณได้ดังนี้
  - *สารละลาย* $a(A) \approx [A]$
  - *แก๊ส* $a(B) \approx P_B$
  - *ของแข็ง ของเหลวบริสุทธิ์* $a(C) \approx 1$

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

ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant; K)

- ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่สมดุล

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

ปฏิกิริยาที่เกิดในหลายขั้นตอน

- ปฏิกิริยา $2A + B \rightleftharpoons C + D$
  - step 1: $2A \rightleftharpoons A_2$ $\quad K_1 = \frac{[A_2]}{[A]^2}$
  - step 2: $A_2 + B \rightleftharpoons C + D$ $\quad K_2 = \frac{[C][D]}{[A_2][B]}$
  - 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 ของปฏิกิริยาไม่ว่าจะเกิดในขั้นตอนเดียวหรือ หลายขั้นตอนจะมีค่าเท่ากัน

ตัวอย่างสมการค่าคงที่สมดุล

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

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

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

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

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

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

แบบฝึกหัด (1)

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

การคำนวณหาความเข้มข้นที่สมดุล

1. เขียนสมการเคมีและดุลสมการ
2. หาความเข้มข้นของสารแต่ละตัว
   - ความเข้มข้นเริ่มต้น ($[A]_0$, $[B]_0$, $[P]_0$)
   - ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไป (x)
   - ความเข้มข้นที่สมดุล ($[A]_0$–x, $[P]_0$+x)
3. แทนค่าความเข้มข้นที่สมดุลของสารแต่ละตัว(เป็นฟังก์ชันของ x) ในสมการค่าคงที่สมดุล
4. แก้สมการค่าคงที่สมดุลเพื่อหาค่าความเข้มข้นที่เปลี่ยนไป (x)
5. หาความเข้มข้นที่สมดุลโดยแทนค่า x ที่คำนวณได้จากข้อ 4

ตัวอย่าง

- แก๊สไฮโดรเจน 2 mol ทำปฏิกิริยากับแก๊สไอโอดีน 2 mol ให้แก๊สไฮโดรเจนไอโอไดด์โดยทดลองในภาชนะ 1 L ที่อุณหภูมิ 450 °C เมื่อถึงสมดุลจะมีแก๊สแต่ละชนิดเท่าใด เมื่อค่า K = 50

$$\mathbf{H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)}$$

Initial	2 M	2 M	0 M
Change	-x M	-x M	+2x M
Equilibrium	2–x M	2–x M	2x M

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow 50 = \frac{(2x)^2}{(2-x)(2-x)}$$

$$\sqrt{50} = \frac{(2x)}{(2-x)}$$

$$2x = 14.2 - 7.1x$$

$$x = 1.6 \text{ mol } L^{-1}$$

- ที่สมดุล จะได้

$$[H_2] = 2.0 - x = 0.4 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[I_2] = 2.0 - x = 0.4 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[HI] = 2x = 3.2 \text{ mol } L^{-1}$$

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 คือค่าคงที่สมดุลเมื่อพิจารณาเฉพาะความเข้มข้น ของสารละลาย

**อาจพิจารณาว่า ความเข้มข้นของ ของแข็งหรือของเหลวบริสุทธิ์ = 1*

$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

$$K = \frac{[Fe(s)][CO_2]}{[FeO(s)][CO]}$$

- ค่าความเข้มข้นของของแข็ง (s) และของเหลวบริสุทธิ์ (l) มีค่าคงที่*

$$K_C = K\frac{[FeO(s)]}{[Fe(s)]} = \frac{[CO_2]}{[CO]}$$

สมดุลของปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับแก๊ส

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

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

- ในกรณีของแก๊ส อาจใช้ความดันแทนความเข้มข้นได้ โดยค่าคงที่ที่ได้จะเรียกว่า K_P

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

ความสัมพันธ์ระหว่าง K_C และ K_P

- ความเข้มข้น(M) คือปริมาณสาร(โมล)ต่อปริมาตร(ลิตร)
- กฎของแก๊ส $PV = nRT \rightarrow P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$

$$atm \rightarrow P = \left(\frac{n}{V}\right)RT \leftarrow K \quad (mol \text{ on } n,\ L \text{ on } V,\ atm\cdot L\ mol^{-1}\ K^{-1} \text{ on } R)$$

$$P_A = \left(\frac{n_A}{V}\right)RT = [A]RT$$
$$P_B = [B]RT$$
$$\vdots$$

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c(RT)^c \cdot [D]^d(RT)^d}{[A]^a(RT)^a \cdot [B]^b(RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}(RT)^{\Delta n(g)}$$

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n(g)}$$

$$\Delta n(g) = (c+d) - (a+b)$$

Δn(g) คือ ผลต่างจำนวนวมโมลของแก๊ส

- เมื่อ $\Delta n_{(g)} = 0$ $\quad K_P = K_C$
- เมื่อ $\Delta n_{(g)} \neq 0$ $\quad K_P = K_C(RT)^{\Delta n(g)}$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n(g)}$$

ตัวอย่าง

- จงหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

  $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ ที่ 25 °C

  ที่ภาวะสมดุล $P_{NO_2} = 0.150$ atm $P_{N_2O_4} = 0.160$ atm

$$K_P = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{0.160\ \text{atm}}{(0.150\ \text{atm})^2} = 7.111\ \text{atm}^{-1} = 7.111$$

$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$ = 7.111 atm^{-1} $(RT)^{-\Delta n}$

$\Delta n = 1-2 = -1$

K_c = 7.111 atm^{-1} (0.082 L atm mol^{-1} K^{-1} x 298.15 K) $^{-(-1)}$

= 173.85

แบบฝึกหัด

- **จงหาค่าคงที่สมดุล K_C ของปฏิกิริยา**

  $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ **เมื่อ** $K_P = 2.5 \times 10^{24}$ atm^{-1}

ข้อสรุปเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

1. การระบุค่าคงที่สมดุล ต้องระบุสมการเคมีและอุณหภูมิ (ถ้าใช้สัมประสิทธิ์ต่างกันค่า K จะต่างกัน)

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

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

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

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

2. ถ้าเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาย้อนกลับ ค่าคงที่สมดุลจะเป็นส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลเดิม

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

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

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

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

FLAS: Chemical Equilibrium 25

3. สำหรับปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอนย่อย K รวมของปฏิกิริยา = ผลคูณค่า K ของปฏิกิริยาย่อย

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

4. ความเข้มข้นของ ของเหลวและของแข็งบริสุทธิ์ มีค่าคงที่ (= 1) ค่า K ที่ได้จะเป็น K_c
5. สามารถใช้ความดันแทนความเข้มข้นของแก๊สในการหาค่า K (ซึ่งจะเป็น K_p)

FLAS: Chemical Equilibrium 26

หลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier's Principle)

- เมื่อระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุลถูกรบกวนทำให้สมดุลของระบบเสียไป ระบบจะปรับตัวไปในทิศทางที่จะทำให้ผลกระทบจากปัจจัยที่รบกวนระบบนั้นลดลงหรือเหลือน้อยที่สุดแล้วระบบจะเข้าสู่สมดุลใหม่อีกครั้ง
- การเข้าสู่สมดุลของระบบจะเริ่มจากทิศใดก็ได้

FLAS: Chemical Equilibrium 27

ปัจจัยที่มีผลต่อสมดุล

- **ความเข้มข้น**: การเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยาจะทำให้สมดุลเคมี เสียไป (Q≠K) ปฏิกิริยาจะปรับตัวเพื่อให้ค่าผลคูณความเข้มข้น (Q) เท่ากับค่าคงที่สมดุล (K) อีกครั้ง (ไม่มีผลต่อ K)
- **ความดัน**: การเพิ่มหรือลดความดันจะส่งผลต่อปริมาตรของสารปฏิกิริยาจะ ปรับตัวไปในทิศทางที่ทำให้เกิดการเพิ่มปริมาตรหรือลดปริมาตรเพื่อหักล้างกับค่าความดันที่เปลี่ยนแปลงไป (ไม่มีผลต่อ K)
- **อุณหภูมิ**: การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ค่า K เปลี่ยนแปลง ปฏิกิริยาจะปรับตัวเพื่อให้ค่าผลคูณความเข้มข้น (Q) เท่ากับ ค่าคงที่สมดุล (K) ค่าใหม่

FLAS: Chemical Equilibrium 28

การปรับตัวของสมดุล

- ที่สมดุล ผลคูณความเข้มข้น = K
- เมื่อสมดุลถูกรบกวน
  - ความเข้มข้น ความดัน → Q เปลี่ยน
  - อุณหภูมิ → K เปลี่ยน
- ระบบจะปรับตัวเข้าสู่สมดุลใหม่ (โดยปรับค่า Q) $Q' \rightarrow K'$
  - สมดุลเลื่อนไปทางขวา (เพิ่มผลิตภัณฑ์)
  - สมดุลเลื่อนไปทางซ้าย (เพิ่มสารตั้งต้น)
- สมดุลใหม่ $Q'_{eq} = K'$

FLAS: Chemical Equilibrium 29

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 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ เพื่อ *ลดสารตั้งต้น เพิ่มผลิตภัณฑ์*
  - เมื่อเติม $NH_3(g)$ จะรบกวนสมดุลโดยทำให้ $\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} > K$ $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ *ดังนั้น เพิ่มสารตั้งต้น ลดผลิตภัณฑ์* เพื่อ $\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K$

FLAS: Chemical Equilibrium 30

อิทธิพลของความดันต่อสมดุล

- ความดันจะมีผลโดยตรงต่อปริมาตรของสาร (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
  - $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ $\leftarrow \Delta n_g = 3\text{-}2 = 1$

อิทธิพลของความดันต่อสมดุล

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

- **ที่สมดุล** $\dfrac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} = K_P$
  - **เพิ่มความดัน หรือ ลดปริมาตรภาชนะ**

    $\dfrac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} > K_P$ $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

    จำนวนโมลของแก๊สลดลง
  - **ลดความดัน หรือ เพิ่มปริมาตรภาชนะ** $\dfrac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} = K_P$

    $\dfrac{P_{N_2}^2 P_{O_2}}{P_{N_2O}^2} < K_P$ $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า

    จำนวนโมลของแก๊สเพิ่มขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาและสมดุลเคมี

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

พลังงานอิสระกิบส์และค่าคงที่สมดุล

- เมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุล $\Delta G = 0$
- พลังงานอิสระกิบส์สามารถหาได้จาก

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

- ΔG° **คือ ค่าพลังงานกิบส์มาตรฐาน**
- Q **คือ ผลคูณความเข้มข้น**

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

ความเข้มข้นของแก๊ส ใช้ความดัน (bar)

ความเข้มข้นของ ของแข็งหรือของเหลวบริสุทธิ์ = 1

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

- ที่สมดุลจะได้ $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

ตัวอย่าง

- จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$ ที่ 298 K (ΔG° = 69.84 kJ)

- ค่า K มีค่าน้อย แสดงว่าที่สมดุล สารตั้งต้นเกือบเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์เล็กน้อย