

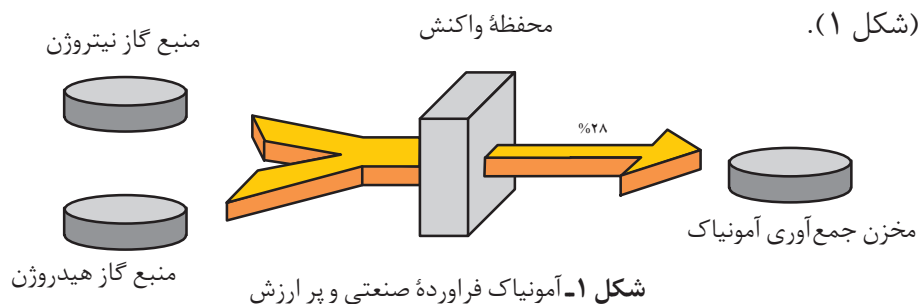
تعادل شیمیایی



گاهی در طبیعت با چشم اندازهایی روبه‌رو می‌شوید که به ظاهر ایستا ولی در باطن پویا هستند.

بی‌تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می‌برید؛ اما آیا تا به حال به آنچه دیده‌اید، اندیشیده‌اید؟ برای نمونه، آیا از خود پرسیده‌اید که چرا به رغم وجود جریان آب رودخانه، حجم آب درون حوضچه‌های آبی ثابت باقی می‌ماند؟ این ثبات را چگونه می‌توان توجیه کرد؟

واکنش‌هایی که تاکنون بررسی کردید، همگی تا جایی پیش می‌روند که تقریباً همه واکنش‌دهنده (ها) به فراورده (ها) تبدیل می‌شوند. گویی به طور کامل انجام می‌شوند یا تا مرز کامل شدن پیش می‌روند. برای نمونه، سوختن گاز شهری (متان) در اجاق، بخاری و ... از این دسته واکنش‌هاست؛ اما در طبیعت، آزمایشگاه و صنعت اغلب واکنش‌ها به طور کامل پیش نمی‌روند؛ بلکه تا حدی پیش می‌روند و پس از آن مقدار فراورده (ها) دیگر افزایش نمی‌یابد. از این رو، تولید و تهیه مقدار زیادی از فراورده‌ها در چنین واکنش‌هایی بسیار دشوار است. برای نمونه، واکنش بین گازهای هیدروژن و نیتروژن در شرایط مناسب فقط تا تولید ۲۸ درصد مولی آمونیاک در مخلوط، پیش می‌رود. در واقع آمونیاک به مقدار کمی تولید می‌شود و واکنش‌دهنده‌ها به مقدار زیادی درون ظرف واکنش باقی می‌مانند (شکل ۱).



آمونیاک ماده‌پرازشی در صنعت است و در تهیه کودهای شیمیایی، مواد منفجره و مواد شیمیایی صنعتی - تجاری بسیاری به کار می‌رود.

با این توصیف به نظر شما برای تولید مقدار بیشتری آمونیاک چه باید کرد؟ آشنایی با مفاهیمی مانند برگشت‌پذیری، تعادل شیمیایی، واکنش تعادلی و همچنین درک اثر عوامل گوناگون مانند دما، فشار و ... بر تعادل‌های شیمیایی می‌تواند راهکار مناسبی ارائه دهد.

برگشت‌پذیری

می‌دانید که واکنش‌های سوختن تنها در یک جهت پیش می‌روند و برگشت‌ناپذیرند، در حالی که برخی واکنش‌ها افزون بر پیشرفت در جهت رفت می‌توانند در جهت برگشت نیز پیش بروند (شکل ۲). در این واکنش‌ها فراورده‌ها می‌توانند به واکنش‌دهنده‌ها نیز تبدیل شوند.



الف) تبدیل مس (II) سولفات پنج آب به مس (II) سولفات خشک





ب) تبدیل گاز بی‌رنگ N_2O_4 به گاز قهوه‌ای رنگ NO_2
شکل ۲- واکنش‌های برگشت‌پذیر

خود را بیازمایید

الف) معادله شیمیایی واکنش‌های انجام شده در شکل ۲ را بنویسید.
ب) برای تبدیل مس (II) سولفات خشک به مس (II) سولفات پنج‌آبه چه پیشنهادی دارید؟ توضیح دهید.
پ) اگر ظرف حاوی گاز قهوه‌ای رنگ NO_2 را در یخچال قرار دهیم، چه رخ می‌دهد؟ توضیح دهید.

فکر کنید

۱- با توجه به شکل‌های زیر به پرسش‌ها پاسخ دهید.



(۲)



(۱)

پدیده‌های فیزیکی مانند تغییر حالت ماده (ذوب و انجماد- تبخیر و میعان - فرازش و چگالش) برگشت‌پذیرند.



برقراری تعادل:

$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ درون یک سامانه بسته در دمای ثابت.

الف) در کدام سامانه می‌توان گفت تنها فرایند تبخیر انجام می‌شود؟ چرا؟
ب) در کدام سامانه امکان انجام همزمان فرایندهای تبخیر و میعان وجود دارد؟ توضیح دهید.

۲- آزمایش نشان می‌دهد که پس از مدتی حجم آب و فشار بخار درون سامانه (۲) ثابت می‌ماند.

الف) با توجه به اینکه فرایندهای تبخیر و میعان در این سامانه پیوسته انجام می‌شوند، ثابت ماندن حجم آب و فشار بخار را از دیدگاه مولکولی توجیه کنید.

ب) شیمی‌دان‌ها به چنین سامانه‌ای، **سامانه تعادلی** می‌گویند. ویژگی‌های یک سامانه تعادلی را بیان کنید.

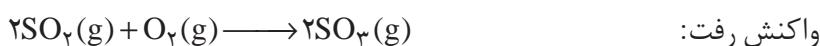


تبادل های شیمیایی

در یافتید که تبخیر یک مایع در سامانه بسته پس از مدتی به وضعیت ویژه ای می رسد؛ وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میعان برابر می شود. در این حالت، می گوئیم که میان مایع و بخار آن **تبادل** برقرار شده است. تبادل میان یک مایع با بخار آن نمونه ای از **تبادل فیزیکی** است.



تغییرهایی که در این گونه تبادل ها رخ می دهند، تغییرهای فیزیکی هستند. چنین رفتاری در واکنش های شیمیایی برگشت پذیر نیز مشاهده می شود. یکی از واکنش های شیمیایی برگشت پذیر مهم، واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید است.



این واکنش برگشت پذیر است. بنابراین، واکنش برگشت آن نیز انجام می شود.

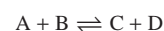


اکنون در نظر بگیرید که در ظرف واکنش، دو مول $SO_2(g)$ و یک مول $O_2(g)$ با هم مخلوط شده اند. در این حالت، تنها واکنش رفت انجام می شود، (شکل ۳-الف). چون در شروع واکنش، غلظت $SO_2(g)$ و $O_2(g)$ زیاد است، واکنش رفت با سرعت انجام خواهد شد. برای اینکه واکنش برگشت انجام شود، باید دو مولکول گوگرد تری اکسید با هم برخورد کنند؛ اما در زمان شروع واکنش، غلظت گوگرد تری اکسید صفر است. بنابراین، سرعت واکنش برگشت صفر خواهد بود (شکل ۳-الف).

با گذشت زمان، به طور مرتب تعدادی از مولکول های واکنش دهنده (SO_2 و O_2) با هم واکنش می دهند که این موجب می شود غلظت واکنش دهنده ها به تدریج کاهش و غلظت فراورده (SO_3) به تدریج افزایش یابد. کاهش تدریجی غلظت واکنش دهنده ها منجر به کاهش تدریجی سرعت واکنش رفت و افزایش تدریجی غلظت فراورده، منجر به افزایش تدریجی سرعت واکنش برگشت می شود (شکل ۳-ب).

سرانجام، زمانی فرا می رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می شود. در این حالت، می گویند که در سامانه $SO_2 - O_2 - SO_3$ تبادل برقرار شده است (شکل ۳-پ).

در تبادل شیمیایی



به واکنش

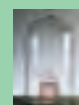


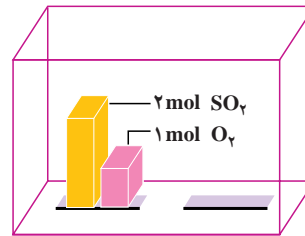
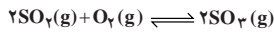
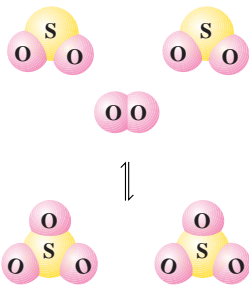
واکنش رفت و به واکنش



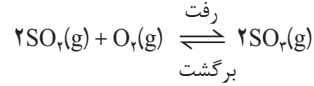
واکنش برگشت می گویند.

واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید مرحله مهمی در فرایند مجاورت برای تولید صنعتی ماده پرارزش سولفوریک اسید (H_2SO_4) است. واکنش یاد شده در مجاور کاتالیزگر پلاتین یا وانادیم پنتو کسید، $V_2O_5(s)$ ، انجام می شود. آیا می دانید که این اسید نخستین بار توسط چه کسی و چگونه تهیه شد؟ با جست و جو در شبکه جهانی وب پاسخ این پرسش را بیابید و نتیجه را در کلاس ارائه دهید.



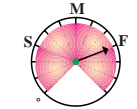


در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول‌های SO_2 و O_2 روی می‌دهد.

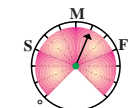


در این مثال برای یافتن درک روشن‌تری از چگونگی فرار سیدن تعادل از یک دستگاه فرضی به نام «سرعت سنج» استفاده می‌شود. این سرعت سنج می‌تواند سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به صورت «صفر»، آهسته (S)، متوسط (M) و سریع (F) نشان دهد.

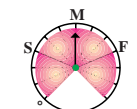
واکنش رفت



در آغاز واکنش

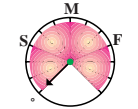


پس از مدتی

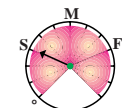


در هنگام تعادل

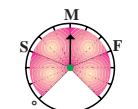
واکنش برگشت



در آغاز واکنش



پس از مدتی

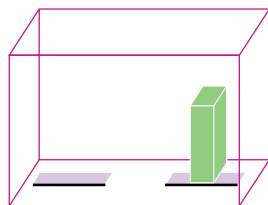


در هنگام تعادل

شکل ۳- بررسی سرعت واکنش تعادلی تشکیل گاز SO_3

برای اینکه نشان دهیم میان واکنش‌های رفت و برگشت، تعادل برقرار شده است از نماد \rightleftharpoons (بخوانید: در تعادل با) استفاده می‌کنیم. در تعادل، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها ثابت می‌شود. از این رو، چنین به نظر می‌رسد که واکنش «متوقف» شده است؛ اما چنین نیست و همچنان واکنش‌های رفت و برگشت با سرعتی برابر در حال انجام شدن هستند. از این رو می‌گوییم، تعادل پویا است؛ یعنی در سطح میکروسکوپی، همواره تبدیل مواد به یکدیگر در حال انجام شدن است.

خود را بیازمایید



این ظرف تنها با گاز SO_3 پر شده است.

۱- مطابق شکل روبه‌رو، در یک دمای مشخص، ظرف

واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز SO_3 بود، پس از مدتی

مطابق واکنش $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ در آن،

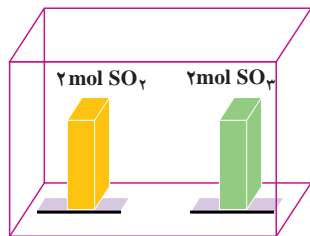
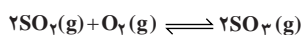
تعادلی شامل گازهای SO_3 ، O_2 و SO_2 برقرار می‌شود.

چگونگی برقراری تعادل را در این سامانه با رسم شکل

سرعت سنج‌ها توضیح دهید.



۲- مطابق شکل زیر، ظرف واکنش دارای دو مول گاز SO_2 و دو مول گاز SO_3 است. کدام مجموعه از «سرعت سنج‌ها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد؟ دلیل انتخاب خود و دلیل نادرست بودن دیگر گزینه‌ها را توضیح دهید.



در آغاز واکنش

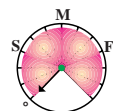
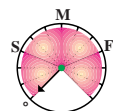
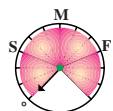
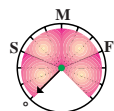
در هنگام تعادل

واکنش رفت

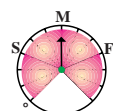
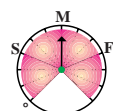
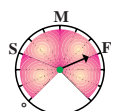
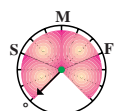
واکنش برگشت

واکنش رفت

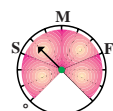
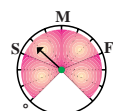
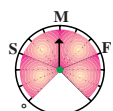
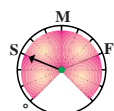
واکنش برگشت



(الف)



(ب)



(پ)

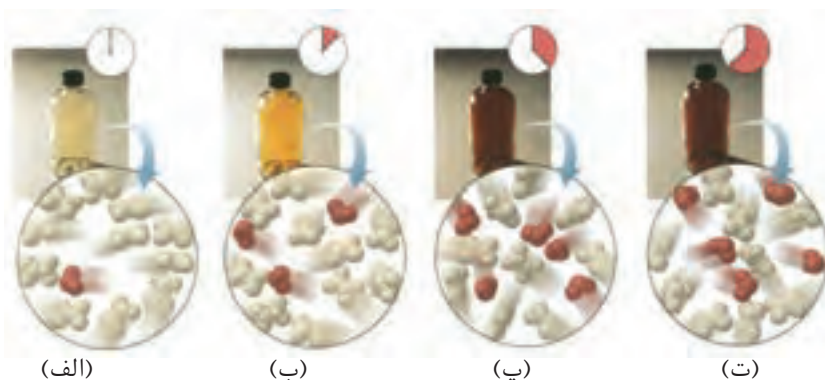
سرعت واکنش رفت

سرعت واکنش برگشت

سرعت واکنش رفت

سرعت واکنش برگشت

۳- شکل‌های زیر پیشرفت واکنش تبدیل گاز N_2O_4 به گاز NO_2 را در زمان‌های گوناگون نشان می‌دهد. آیا این سامانه به تعادل رسیده است؟ توضیح دهید.



(الف)

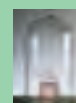
(ب)

(پ)

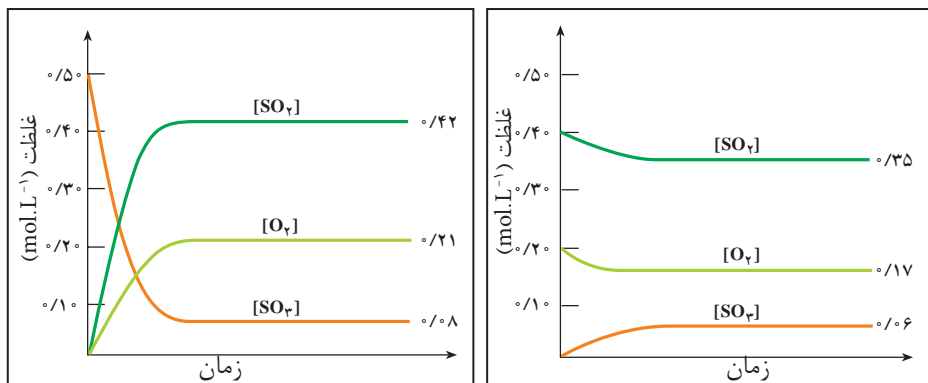
(ت)

فکر کنید

۱- دو نمودار صفحه بعد، تغییر غلظت هریک از گونه‌های شرکت کننده تا برقراری تعادل $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ در دمای 1227°C را نشان می‌دهند. با دقت



به این نمودارها نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



نمودار ۱

نمودار ۲

- الف) در کدام نمودار، غلظت آغازی $SO_2(g)$ و $O_2(g)$ صفر است؟
 ب) در کدام نمودار، غلظت آغازی $SO_3(g)$ صفر است؟
 پ) آیا گونه‌ای وجود دارد که به طور کامل مصرف شده باشد؟
 ت) روی دو نمودار، زمان شروع برقراری تعادل را نشان دهید.
 ث) جدول زیر را کامل کنید (توجه: در ستون انتهایی، غلظت‌های تعادلی را قرار دهید).

شماره نمودار	گونه‌های شرکت کننده در واکنش	غلظت آغازی (mol. L ⁻¹)	غلظت تعادلی (mol. L ⁻¹)	$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$
۱	$SO_2(g)$ $O_2(g)$ $SO_3(g)$			
۲	$SO_2(g)$ $O_2(g)$ $SO_3(g)$			

ج) رابطه معناداری میان غلظت‌های تعادلی واکنش دهنده‌ها و فراورده در سامانه $SO_2 - O_2 - SO_3$ پیشنهاد کنید؟

چ) آیامی توان نتیجه گرفت که برای واکنش تعادلی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ در یک دمای معین، نسبت حاصل ضرب غلظت تعادلی فراورده‌ها هریک به توان ضریب استوکیومتری، به حاصل ضرب غلظت تعادلی واکنش دهنده‌ها هر یک به توان ضریب استوکیومتری، همواره مقدار ثابتی است؟

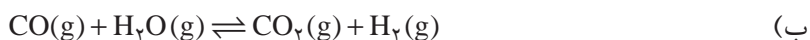
$$\text{مقداری ثابت} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

به عبارت دیگر:

ح) اگر این رابطه، عبارت ثابت تعادل واکنش و مقدار عددی حاصل از جایگزین کردن غلظت‌های تعادلی در این عبارت ثابت تعادل باشد، آیا ثابت تعادل دارای یکا خواهد بود؟ آیا همواره یکای آن برای همه واکنش‌ها یکسان است؟

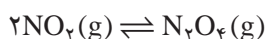


۲- برای هر یک از واکنش‌های تعادلی زیر عبارت ثابت تعادل را بنویسید و یکای آن را تعیین کنید.



بیشتر بدانید

به کمک اصول سینتیک شیمیایی که در بخش اول آموخته‌اید، می‌توان ثابت تعادل یک واکنش تعادلی را به دست آورد. برای این منظور، واکنش زیر را در نظر بگیرید.



از آنجا که در این واکنش تعادلی واکنش‌های رفت و برگشت جزو واکنش‌های بنیادی هستند، می‌توانیم سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به صورت زیر بنویسیم:



توجه داریم که $k_{\text{رفت}}$ و $k_{\text{برگشت}}$ به ترتیب ثابت‌های سرعت واکنش‌های رفت و برگشت هستند. می‌دانیم که در هنگام تعادل، سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود.

$$R(\text{واکنش رفت}) = R(\text{واکنش برگشت})$$

بنابراین، می‌توان نوشت:

$$k_{\text{رفت}} [\text{NO}_2]^2 = k_{\text{برگشت}} [\text{N}_2\text{O}_4]$$

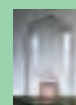
این برابری را می‌توان به شکل زیر نیز نشان داد:

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{k_{\text{رفت}}}{k_{\text{برگشت}}}$$

در یک دمای معین، $k_{\text{رفت}}$ و $k_{\text{برگشت}}$ هر دو مقدار ثابتی هستند، از این رو، نیز مقدار ثابتی است. این مقدار ثابت، همان ثابت تعادل (K) است.

ثابت تعادل را با حرف K یا K_{eq} نشان می‌دهند.

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = K$$



تبادل های همگن و ناهمگن

تا اینجا، تبادل هایی بررسی شد که تنها شامل مواد در حالت گازی بودند. اما این بدان معنا نیست که در تبادل ها، ماده به حالت های دیگر مشاهده نمی شود. در **تبادل همگن** همه مواد شرکت کننده در تبادل، در یک فاز هستند. برای نمونه، در تبادل گازی

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

همه مواد شرکت کننده در تبادل، در یک فاز یعنی فاز گازی هستند. از این رو، این واکنش تعادلی، همگن به شمار می رود.

در **تبادل ناهمگن**، مواد شرکت کننده در تبادل در فازهای متفاوتی قرار دارند. برای نمونه، هرگاه کلسیم کربنات جامد در سامانه بسته ای گرم شود، تبادل زیر میان این ترکیب و فراورده های حاصل از تجزیه گرمایی آن برقرار می شود (شکل ۴).



این تبادل، نمونه ای از یک تبادل ناهمگن سه فازی است. (این فازها کدام اند؟) عبارت ثابت تبادل برای این واکنش تعادلی به صورت زیر است:

$$K' = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

از آنجا که غلظت جامد یا مایع خالص ثابت است، رابطه بالا را می توان به صورت زیر

بازنویسی کرد:

$$\underbrace{K' \frac{[CaCO_3]}{[CaO]}}_K = [CO_2] \Rightarrow K = [CO_2]$$

این روند نشان می دهد که هنگام نوشتن عبارت ثابت تبادل از نوشتن غلظت مواد جامد و مایع خالص صرف نظر می کنیم، گویی این مقادیر ثابت در مقدار ثابت تبادل گنجانده شده است.

توجه به این نکته ضروری است که اگرچه مقدار ثابت تبادل به مقدار $CaCO_3(s)$ و $CaO(s)$ موجود بستگی ندارد؛ اما حضور آنها برای برقراری تبادل الزامی است (شکل ۴).

خود را بیازمایید

همگن یا ناهمگن بودن هریک از تبادل های زیر را مشخص کنید، سپس عبارت ثابت تبادل را برای آنها بنویسید و در تبادل های ناهمگن تعداد فازها را مشخص کنید.



(الف)

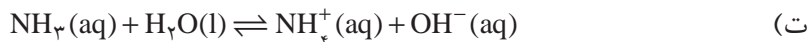


(ب)

شکل ۴- اگرچه مقدار $CaCO_3(s)$ و $CaO(s)$ در حالت (الف) و (ب) متفاوت است؛ اما تا زمانی که دما در دو حالت یکسان باشد، فشار تعادلی $CO_2(g)$ در آنها برابر خواهد بود.

غلظت یک ماده جامد یا مایع خالص، از تقسیم چگالی ماده بر جرم مولی آن به دست می آید. چگالی ماده جامد یا مایع خالص در هر دمای معینی ثابت است. از این رو، غلظت چنین ماده ای بدون توجه به مقدار آن ثابت خواهد بود.





محاسبه ثابت تعادل

پیش از این دیدید که با قرار دادن غلظت های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، می توان K را به دست آورد. برای نمونه، در دمای 100°C ، تعادل $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ درون سامانه بسته ای به حجم دو لیتر برقرار است. اگر مقدار NO_2 و N_2O_4 در این سامانه تعادلی به ترتیب برابر با $2/5$ و 1 مول باشد، ثابت تعادل در این دما برابر با 0.2 mol.L^{-1} خواهد شد؛ زیرا:

$$[\text{NO}_2] = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{2/5 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1/25 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.5 \text{ mol.L}^{-1})^2}{(1/25 \text{ mol.L}^{-1})} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

اما اغلب، غلظت های تعادلی همه گونه های شرکت کننده در تعادل در دسترس نیست. در این موارد اگر غلظت برخی گونه ها معلوم باشد، می توان با بهره گیری از استوکیومتری واکنش، غلظت های تعادلی دیگر گونه ها را محاسبه کرد.

نمونه حل شده

در سامانه بسته ای به حجم $1/0 \text{ L}$ و با دمای 250°C ، $3/0 \text{ mol}$ $\text{PCl}_5\text{(g)}$ وارد می شود. پس از برقراری تعادل $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ ، $2/5 \text{ mol}$ $\text{PCl}_3\text{(g)}$ در سامانه وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

پاسخ

نخست، غلظت آغازی هر سه گاز را حساب می کنیم.

$$[\text{PCl}_5] = \frac{3.0 \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 3.0 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{PCl}_3] = 0 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{و} \quad [\text{Cl}_2] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به اطلاعات مسئله، می توانیم غلظت تعادلی $\text{PCl}_3\text{(g)}$ را حساب کنیم.

$$[\text{PCl}_3] = \frac{2/5 \text{ mol}}{1/0 \text{ L}} = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$$



با توجه به این داده‌ها جدول زیر را رسم می‌کنیم.



غلظت آغازی	۰	۰	۰/۳۰
تغییر غلظت	؟	؟	؟
غلظت تعادلی	۰/۲۵	؟	؟

علامت (-) نشان دهندهٔ مصرف شدن و علامت (+) نشان دهندهٔ تشکیل شدن ماده طی واکنش است.

چون در آغاز واکنش غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ برابر با صفر و در تعادل غلظت آن برابر $+0/25 \text{ mol.L}^{-1}$ است، تغییری که در غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ به وجود آمده، همان $+0/25 \text{ mol.L}^{-1}$ است. از آنجا که مطابق معادلهٔ واکنش، به ازای تشکیل ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ ، ۱ مول $\text{Cl}_2(\text{g})$ نیز تشکیل می‌شود، نتیجه می‌گیریم که غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ تولید شده با غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ تولید شده، برابر است. آشکار است که تغییر غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ برابر با $+0/25 \text{ mol.L}^{-1}$ خواهد شد. از سوی دیگر با توجه به معادلهٔ موازنه شده می‌توان گفت که برای تولید ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ ، باید ۱ مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ مصرف شود. از این رو، تغییر غلظت $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر $-0/25 \text{ mol.L}^{-1}$ خواهد شد. بنابراین، غلظت تعادلی $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر $0/30 - 0/25 = 0/05 \text{ mol.L}^{-1}$ می‌شود.



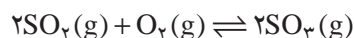
غلظت آغازی	۰	۰	۰/۳۰
تغییر غلظت	+۰/۲۵	+۰/۲۵	-۰/۲۵
غلظت تعادلی	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۰۵

سرانجام، با قرار دادن غلظت‌های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، مقدار ثابت تعادل به دست می‌آید.

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0/25 \text{ mol.L}^{-1})(0/25 \text{ mol.L}^{-1})}{(0/05 \text{ mol.L}^{-1})} = 1/25 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

در سامانهٔ بسته‌ای به حجم $2/0 \text{ L}$ در یک دمای معین، $0/2$ مول $\text{SO}_2(\text{g})$ و $0/18$ مول $\text{O}_2(\text{g})$ باهم واکنش می‌دهند. پس از برقراری تعادل، $0/16$ مول $\text{SO}_2(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادلهٔ واکنش انجام شده عبارت است از:



محاسبه غلظت‌های تعادلی

در قسمت قبل چگونگی محاسبه ثابت تعادل یک واکنش را با بهره‌گیری از غلظت‌های تعادلی فراگرفتید. در این قسمت می‌خواهیم با بهره‌گیری از ثابت تعادل، غلظت‌های تعادلی را حساب کنیم.

نمونه حل شده

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



چنانچه در سامانه بسته‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای 425°C ، مقدار $1/00$ مول گاز کربن مونواکسید با $1/00$ مول بخار آب واکنش دهد، غلظت‌های تعادلی همه گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

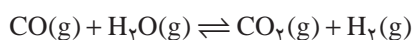
پاسخ

نخست، غلظت آغازی مواد شرکت کننده در واکنش را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO}] = \frac{1/00 \text{ mol}}{1/00 \text{ L}} = 1/00 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1/00 \text{ mol}}{1/00 \text{ L}} = 1/00 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2] = 0/00 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{H}_2] = 0/00 \text{ mol.L}^{-1}$$

مطابق معادله موازنه شده واکنش، به ازای مصرف $1/00$ مول از هر واکنش دهنده، $1/00$ مول از هریک از فراورده‌ها تشکیل می‌شود. از این رو، اگر تغییر غلظت گاز CO (و نیز بخار آب) برای رسیدن به تعادل را $-x$ در نظر بگیریم، میزان تغییر غلظت هریک از گازهای CO_2 و H_2 برای رسیدن به تعادل، $+x$ خواهد شد. این اطلاعات را در جدول زیر وارد می‌کنیم.

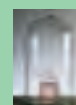


$1/00$	$1/00$	0	0	غلظت آغازی
$-x$	$-x$	$+x$	$+x$	تغییر غلظت
$1/00 - x$	$1/00 - x$	x	x	غلظت تعادلی

غلظت‌های تعادلی را در عبارت ثابت تعادل قرار می‌دهیم:

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(x)(x)}{(1/00 - x)(1/00 - x)} = \frac{x^2}{(1/00 - x)^2} = 9/00$$

از دو طرف معادله، جذر می‌گیریم و x را به دست می‌آوریم:



$$\frac{x}{1/00 - x} = 3/00 \Rightarrow x = 0/75$$

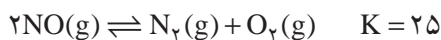
با مشخص شدن x ، غلظت‌های تعادلی را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0/75 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1/00 - 0/75 = 0/25 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید.



اگر در سامانه بسته‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای معینی، مقدار $3/00$ مول $\text{NO}(g)$ وارد شود، غلظت تعادلی همه گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

۲- در دمای 15°C ، ثابت تعادل واکنش $\text{I}_2(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(g)$ برابر با 225

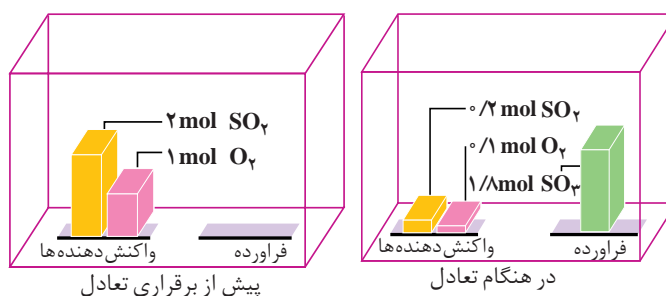
است. اگر $0/51$ مول IBr در سامانه بسته‌ای به حجم $3/00 \text{ L}$ وارد شود، چند مول از هر یک از گونه‌های شرکت کننده در تعادل وجود خواهد داشت؟

تفسیر ثابت تعادل

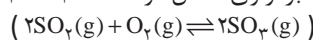
تا اینجا با برخی از واکنش‌های تعادلی آشنا شدیم. اکنون این پرسش مطرح می‌شود که مقدار عددی ثابت تعادل چه اطلاعاتی در اختیار ما می‌گذارد؟ بار دیگر، سامانه $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ را در نظر بگیرید. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش در یک دمای مشخص برابر با 810 است.



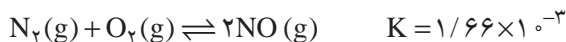
چنان که در ظرفی به حجم $1/00 \text{ L}$ مقدار $2/00$ مول گاز گوگرد دی‌اکسید و $1/00$ مول گاز اکسیژن باهم مخلوط شوند، پس از برقراری تعادل، مقدار گاز SO_3 از مقدار دو گاز دیگر بیشتر خواهد بود. به بیان دیگر، مقدار قابل توجهی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده‌اند. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت راست یا سمت فراورده‌ها قرار دارد (شکل ۵).



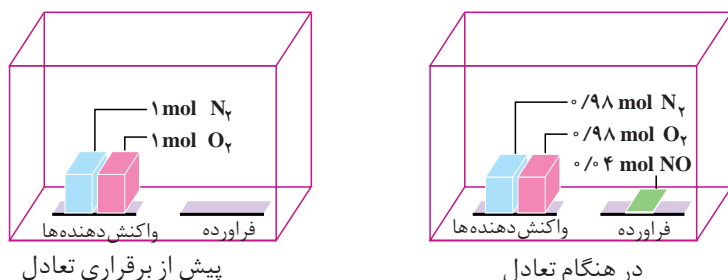
شکل ۵- برقراری تعادل در سامانه $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$



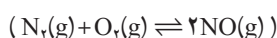
مقدار عددی ثابت تعادل برای واکنش گاز نیتروژن با گاز اکسیژن و تشکیل گاز نیتروژن مونواکسید در دمای 27°C برابر با $1/66 \times 10^{-3}$ است.



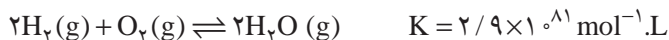
چنان که در ظرفی به حجم $1/00 \text{ L}$ مقدار $1/00$ مول گاز نیتروژن و $1/00$ مول گاز اکسیژن مخلوط شود، پس از برقراری تعادل، مقدار ناچیزی گاز نیتروژن مونواکسید تشکیل می‌شود. به بیان دیگر، مقدار کمی از واکنش دهنده‌ها به فرآورده تبدیل شده است. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده‌ها قرار دارد (شکل ۶).



شکل ۶- برقراری تعادل در سامانه $\text{N}_2-\text{O}_2-\text{NO}$

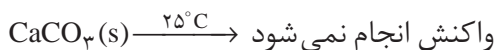


از سوی دیگر، گاهی با واکنش‌هایی روبه‌رو می‌شویم که مقدار عددی ثابت تعادل آنها «بسیار بزرگ» یا «بسیار کوچک» است. برای نمونه، به واکنش گاز هیدروژن و گاز اکسیژن و تشکیل بخار آب در دمای 25°C توجه کنید:



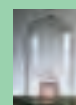
چنان که $2/0$ مول گاز هیدروژن با $1/0$ مول گاز اکسیژن واکنش دهد، پس از برقراری تعادل، مقدار بسیار ناچیزی از آنها در سامانه بسته باقی می‌ماند. در واقع، واکنش یاد شده، نمونه‌ای از **واکنش‌های کامل** است. واکنش‌هایی که در آنها یک یا چند واکنش دهنده به طور کامل مصرف می‌شود. به طور کلی، **اگر مقدار عددی ثابت تعادل واکنشی بسیار بزرگ باشد، آن واکنش تا کامل شدن یا مرز کامل شدن پیش می‌رود.** در این صورت، می‌توان با بهره‌گیری از اصول استوکیومتری، محاسبه‌های کمی را برای واکنش یادشده انجام داد.

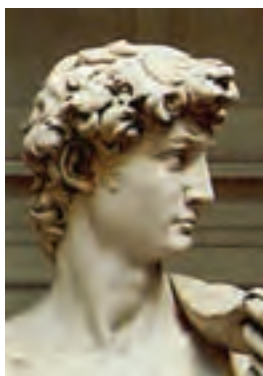
اکنون، واکنش تجزیه سنگ آهک را در دمای 25°C مورد بررسی قرار می‌دهیم. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش ($7/8 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)، به ما می‌گوید که مقدار $\text{CO}_2(\text{g})$ در تعادل با $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ بسیار ناچیز است. گویی در دمای 25°C واکنش رفت انجام نمی‌شود. به عبارت دیگر، سنگ آهک در دمای معمولی تجزیه نمی‌شود.



محاسبه‌های کمی معرفی شده در بخش ۱ کتاب شیمی (۳) با فرض کامل بودن واکنش‌ها بیان شده است.

قسمت عمده سنگ آهک را $\text{CaCO}_3(\text{s})$ تشکیل می‌دهد.



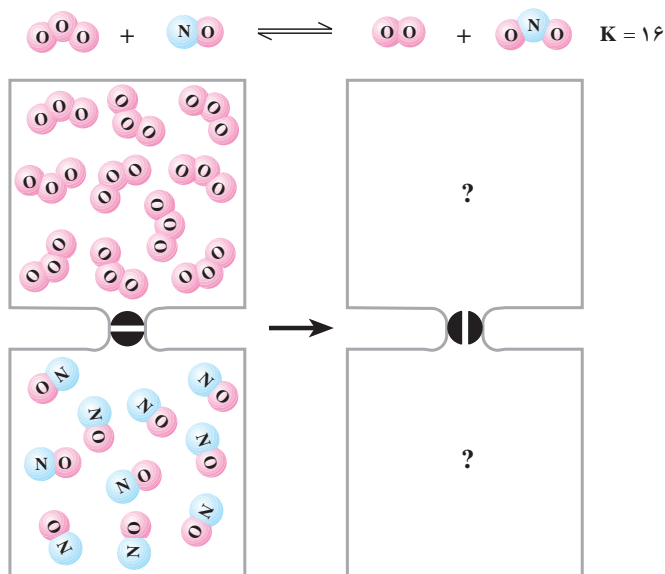


مجسمهٔ مرمرین حضرت داوود (ع) که به دست میکلانژ ساخته شده است، از زمان ساخت آن (۱۵۰۴ میلادی) تا به امروز تغییر محسوسی نداشته است. این خود دلیلی آشکار بر پیشرفت بسیار ناچیز تجزیهٔ $\text{CaCO}_3(\text{s})$ در دمای 25°C است. سنگ‌های مرمر $\text{CaCO}_3(\text{s})$ تقریباً خالص هستند.

براین نکته تأکید می‌شود، هنگامی می‌توان از عبارت ثابت تعادل استفاده کرد که واکنش برگشت پذیر به تعادل رسیده باشد؛ اما اینکه چه موقع، تعادل برقرار می‌شود بستگی به سرعت واکنش‌ها دارد. برای نمونه، مقدار K برای واکنش $\text{H}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ در دمای 25°C ، بسیار بزرگ است. این حقیقت حکایت از آن دارد که واکنش تا کامل شدن پیش می‌رود؛ اما چون انرژی فعالسازی واکنش زیاد است، سرعت واکنش آن قدر آهسته خواهد بود که هرگز در دمای 25°C به تعادل نمی‌رسد. البته اگر مخلوط واکنش گرم شود یا به کمک جرقه آتش بگیرد یا کاتالیزگری به کار برده شود، واکنش به شکل انفجاری انجام می‌شود. شیمی دان‌ها می‌گویند که واکنش $\text{H}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ در 25°C از نظر ترمودینامیکی مساعد است (مقدار عددی ثابت تعادل آن بزرگ است)؛ اما به طور سینتیکی کنترل می‌شود (سرعت بسیار کم مانع از انجام شدن آن می‌شود).

فکر کنید

۱- در هر یک از دو محفظهٔ زیر، گازی محبوس شده است که در صورت مخلوط شدن در دمای معین، مطابق شکل زیر با هم واکنش می‌دهند.



تصویر مخلوط را پس از برقراری تعادل رسم کنید.

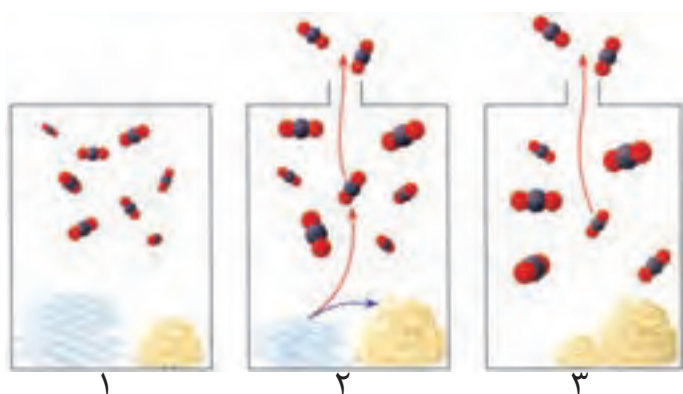
توجه: حجم هر محفظه را یک لیتر و هر ذره را هم‌ارز با 1 mol در نظر بگیرید.

۲- در صنعت، از گرما دادن به کلسیم کربنات جامد در کوره‌ای با دمای حدود

827°C ، کلسیم اکسید جامد را به دست می‌آورند.



با دقت به شکل های زیر نگاه کنید و سپس به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) در کدام شکل، این تعادل برقرار شده است؟

ب) در کدام شکل، تعادل در حال جابه جا شدن به سمت تولید کلسیم اکسید است؟

پ) در کدام شکل، واکنش کامل شده است؟

ت) با توجه به این شکل ها، چه روشی برای کامل کردن واکنش های تعادلی پیشنهاد

می کنید؟

پیش بینی جهت پیشرفت واکنش

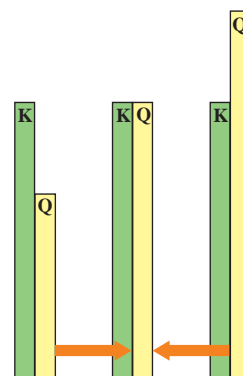
فرض کنید که $2/00$ مول $H_2(g)$ ، $1/00$ مول $N_2(g)$ و $2/00$ مول $NH_3(g)$ در سامانه بسته ای به حجم $1/00$ L در دمای $500^\circ C$ باهم مخلوط شوند. به نظر شما برای برقراری تعادل، $N_2(g)$ با $H_2(g)$ واکنش می دهد و $NH_3(g)$ را تولید می کند یا اینکه $NH_3(g)$ تجزیه می شود و بر اثر آن $H_2(g)$ و $N_2(g)$ تشکیل می شود؟ وقتی غلظت واکنش دهنده ها و فراورده ها در هر لحظه از واکنش در عبارت ثابت تعادل قرار می گیرند، آنچه به دست می آید، **خارج قسمت واکنش** نام دارد. خارج قسمت واکنش با نماد Q نشان داده می شود.

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

از مقایسه Q و K درمی یابیم که خارج قسمت واکنش از نظر ظاهری مانند عبارت ثابت تعادل است، با این تفاوت که لازم نیست در خارج قسمت واکنش، غلظت های تعادلی قرار داده شود. در واقع، در صورتی که غلظت های تعادلی در خارج قسمت واکنش قرار گیرد، مقدار Q و K یکی می شود ($Q = K$). به بیان دیگر، K حالت ویژه ای از Q است.

چنان که غلظت های مولی $H_2(g)$ ، $N_2(g)$ و $NH_3(g)$ را در عبارت ثابت تعادل قرار دهیم،

خارج قسمت واکنش برابر با $5 \text{ mol}^{-1} \cdot L^2$ خواهد شد، زیرا:



مقایسه مقدار Q و K و تعیین جهت پیشروی یا جابه جایی واکنش تعادلی



$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(2/0.0 \text{ mol.L}^{-1})^2}{(1/0.0 \text{ mol.L}^{-1})(2/0.0 \text{ mol.L}^{-1})^3} = 0.50 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

اما ثابت تعادل برای واکنش تعادلی $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ در دمای 500°C برابر با $0.50 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ است. بنابراین، Q باید از 0.50 به 0.27 کاهش یابد تا سامانه به تعادل برسد. این کاهش در صورتی رخ می‌دهد که $[\text{NH}_3]$ کاهش و $[\text{N}_2]$ و $[\text{H}_2]$ افزایش یابد. از این رو، واکنش با تجزیه $\text{NH}_3(\text{g})$ و تشکیل $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2(\text{g})$ به سمت تعادل پیش خواهد رفت. به این معنا که واکنش از راست به چپ پیشروی خواهد کرد.

اینک درمی‌یابیم خارج قسمت واکنش، معیاری برای تعیین جهت پیشرفت واکنش است. برای نمونه، هنگامی که مخلوط واکنش تنها دارای واکنش دهنده‌هاست، صورت خارج قسمت واکنش برابر با صفر می‌شود ($Q=0$). از این رو، به تدریج که واکنش پیش می‌رود، غلظت فراورده‌ها افزایش و غلظت واکنش دهنده‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار Q زیاد خواهد شد. در لحظه‌ای که همه واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها تبدیل می‌شود (واکنش کامل است)، مقدار Q بی‌نهایت خواهد شد. (چرا؟)

در شرایطی که Q کمتر از K است، تعادل در صورتی برقرار می‌شود که واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیشتری روی دهد تا سرانجام Q با K برابر شود.

نمونه حل شده

در دمای 427°C ، ثابت تعادل واکنش زیر برابر 54 است:



چنان که غلظت $\text{HI}(\text{g})$ ، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{I}_2(\text{g})$ به ترتیب، برابر 0.50 ، $3/0.0$ و $3/5$ مولار باشد، آیا این مخلوط گازی در تعادل خواهد بود؟ اگر پاسخ منفی است، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

پاسخ

برای اینکه مشخص کنیم این مخلوط گازی در تعادل است یا خیر، مقدار Q را حساب می‌کنیم.

$$Q = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(3/0.0 \text{ mol.L}^{-1})(3/5 \text{ mol.L}^{-1})}{(0.50 \text{ mol.L}^{-1})^2} = 42$$

با مقایسه مقدار Q (42) و مقدار K (54) متوجه می‌شویم که Q کمتر از K است. بنابراین،



مخلوط گازی در تعادل نیست. برای برقراری تعادل، باید واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیشتری انجام شود؛ به این معنا که HI(g) باید به H₂(g) و I₂(g) تجزیه شود.

خود را بیازمایید

۱- در دمای ۱۰۰۰°C ثابت تعادل واکنش $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ برابر با $3/6 \text{ mol}^{-1} \cdot L$ است. در کدام حالت داده شده، مخلوط در تعادل نیست؟ در این مورد، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

الف) $[SO_2] = 1/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[O_2] = 2/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[SO_3] = 3/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

ب) $[SO_2] = 2/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[O_2] = 2/5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[SO_3] = 5/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

پ) $[SO_2] = 1/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[O_2] = 0/1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[SO_3] = 0/6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

۲- جدول زیر غلظت آغازی و تعادلی شرکت کننده‌ها را در تعادل $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ در دمای ۱۰۰۰°C نشان می‌دهد. با توجه به آن به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

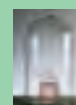
غلظت آغازی		Q	جهت پیشرفت	K	غلظت تعادلی		آزمایش
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]				[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	
0/00	0/10	...		0/20	0/10	0/05	۱
0/10	0/00	0/063	0/019	۲
0/09	0/03	0/27		...	0/083	0/034	۳
0/02	0/08	0/005		...	0/093	0/043	۴

الف) جدول را کامل کنید.

ب) اگر غلظت آغازی گازهای NO₂ و N₂O₄ در این سامانه یکسان و برابر با $0/2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ باشد، آیا مخلوط واکنش در تعادل است؟ توضیح دهید.

عوامل مؤثر بر تعادل

پی بردیم که با برقراری تعادل، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت باهم برابر و غلظت مواد شرکت کننده در تعادل ثابت می‌شود. این برابری سرعت‌ها و ثابت شدن غلظت‌ها، زمانی که عاملی مزاحم تعادل نشود، پابرجا می‌ماند. عواملی چون تغییر غلظت، تغییر فشار و تغییر دما می‌توانند موجب برهم زدن تعادل شوند.

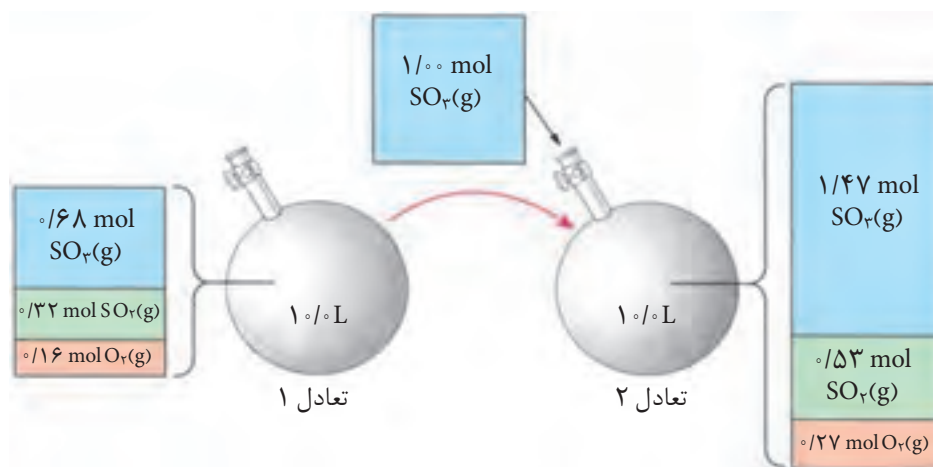
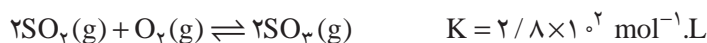


اثر تغییر غلظت

یکی از راه‌های برهم‌زدن تعادل‌های شیمیایی تغییر غلظت شرکت‌کننده‌هاست. ساده‌ترین راه تغییر غلظت آن است که شمار مول‌های یکی از شرکت‌کننده‌ها را در دما و حجم ثابت تغییر داد. بدیهی است که افزودن مقداری از یکی از شرکت‌کننده‌ها در دما و حجم ثابت به سامانه، باعث افزایش غلظت آن خواهد شد.

فکر کنید

در ظرفی به حجم ثابت 1 L و در دمای 727°C تعادل زیر برقرار است. به شکل زیر نگاه کنید.



پس از بررسی دقیق شکل یاد شده به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.
الف) جدول زیر را کامل کنید.

$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	
			غلظت‌ها در تعادل ۱
			غلظت‌ها در تعادل ۲

ب) غلظت کدام گونه (ها) افزایش یافته است؟

پ) افزایش غلظت کدام یک از گونه‌ها از آنچه انتظار می‌رود، کمتر است؟ از این

موضوع، چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

ت) بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_2(\text{g})$ ، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ آیا این

جابه‌جایی بر ثابت تعادل اثر می‌گذارد؟



ث) سرعت واکنش‌های رفت و برگشت ضمن افزودن $SO_2(g)$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت چگونه خواهد شد؟
 ج) بر اثر افزوده شدن $SO_2(g)$ ، خارج قسمت واکنش (Q) چه تغییری خواهد کرد؟ با توجه به این تغییر، جهت جابه‌جایی تعادل را مشخص کنید.

همان‌طور که ملاحظه می‌کنیم، تعادل در برابر تغییر غلظت از خود عکس‌العمل نشان می‌دهد. اگر عاملی موجب برهم زدن یک سامانه تعادلی شود، سامانه در جهتی جابه‌جا می‌شود که با عامل مزاحم مقابله کرده و تا آنجا که امکان دارد اثر آن را تعدیل کند. بدین ترتیب، در سامانه یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود. این توجیه را نخستین بار لوشاتلیه، شیمی‌دان فرانسوی بیان کرد. بیانی که امروزه **اصل لوشاتلیه** گفته می‌شود.



هنری لویی لوشاتلیه
(۱۸۵۰-۱۹۳۶)

شیمی‌فیزیک‌دان و مهندس فرانسوی. وی در سال ۱۸۸۴ یکی از مهم‌ترین مفاهیم در مبحث تعادل‌های شیمیایی را مطرح کرد. او علاقه زیادی به ارتباط علم و صنعت داشت.

نمونه حل شده

تعادل $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ در سامانه بسته‌ای با حجم ثابت و در دمای $727^\circ C$ برقرار شده است. اثر هریک از تغییرهای زیر را بر تعادل یاد شده مشخص کنید.

الف) افزودن مقداری گاز اکسیژن

ب) خارج کردن مقداری گاز گوگرد دی‌اکسید

پاسخ

الف) به‌طور کلی، افزودن یک ماده، تعادل را در جهت مصرف آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، تعادل با جابه‌جا شدن به راست، می‌تواند مقداری از $O_2(g)$ را مصرف کند. بنابراین، تعادل به راست جابه‌جا می‌شود.

ب) به‌طور کلی، خارج کردن یک ماده، تعادل را در جهت تولید آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، تعادل با جابه‌جا شدن به چپ، می‌تواند مقداری از کمبود $SO_2(g)$ را جبران کند. بنابراین، تعادل به چپ جابه‌جا می‌شود.

خود را بیازمایید

اثر هریک از تغییرهای زیر را بر تعادل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ مشخص کنید. این واکنش در سامانه بسته‌ای با حجم و دمای ثابت رخ می‌دهد.

الف) افزودن $N_2(g)$ ب) خارج کردن $NH_3(g)$ پ) خارج کردن $H_2(g)$

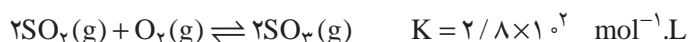


اثر تغییر فشار

یکی از روش‌هایی که می‌توان به کمک آن فشار یک سامانه گازی در حال تعادل را در دمای ثابت تغییر داد، تغییر حجم سامانه است. برای نمونه، با تغییر حجم یک سیلندر می‌توان فشار آن را تغییر داد. آشکار است که با کاهش حجم، فشار زیاد و با افزایش حجم، فشار کم می‌شود.

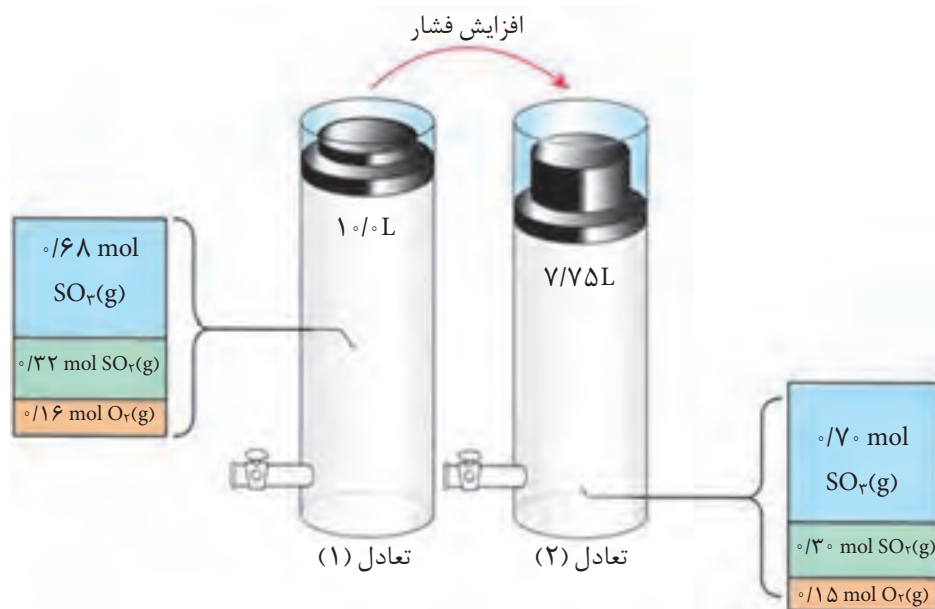
فکر کنید

۱- تشکیل $\text{SO}_3(\text{g})$ از واکنش $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ را در دمای 727°C در نظر بگیرید:



مطابق شکل زیر، بر اثر افزایش فشار، حجم سامانه کاهش یافته تا اینکه تعادل تازه‌ای

برقرار شود. پس از بررسی دقیق شکل، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) پس از برقراری تعادل جدید، تعداد مول کدام یک از گونه‌های تعادلی زیاد و

کدام یک کم شده است؟

ب) بر اثر افزایش فشار، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ چرا؟

پ) مقدار ثابت تعادل را در هر یک از تعادل‌ها به دست آورید و باهم مقایسه کنید. از

این مقایسه به چه نتیجه‌ای می‌رسید؟

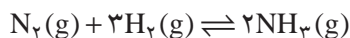
۲- آیا انتظار دارید که تغییر حجم در دمای ثابت، بر تعادل $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

اثری بگذارد؟ چرا؟



نمونه حل شده

در دمای ثابت حجم سامانه بسته و محتوی مخلوط تعادلی $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ را از $1/0^\circ$ لیتر به $2/0^\circ$ لیتر می‌رسانیم. در این شرایط، تعادل زیر به چه سمتی جابه‌جا می‌شود؟ توضیح دهید.

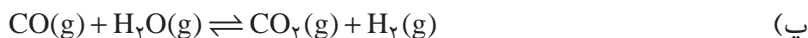


پاسخ

با افزایش حجم سامانه محتوی مخلوط گازها، فشار کاهش می‌یابد. در نتیجه، تعادل برای جبران کاهش فشار به سمت تعداد مول گاز بیشتر جابه‌جا می‌شود. در واقع مقداری از $NH_3(g)$ به $N_2(g)$ و $H_2(g)$ تجزیه می‌شود. به بیان دیگر، تعادل به سمت چپ جابه‌جا خواهد شد.

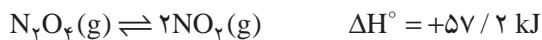
خود را بیازمایید

در کدام یک از واکنش‌های تعادلی زیر، کاهش حجم در دمای ثابت، موجب جابه‌جایی تعادل به سمت فراورده (ها) می‌شود؟ چرا؟



اثر تغییر دما

دیدیم که چگونه تعادل مطابق اصل لوشاتلیه به تغییرهای غلظت و فشار پاسخ می‌دهد. اکنون می‌خواهیم به بررسی اثر تغییر دما بر تعادل بپردازیم. برای این منظور، تعادل زیر را در نظر بگیرید.



قهوه‌ای بی‌رنگ

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌کنید رنگ مخلوط درون سامانه واکنش در آب گرم، شکل ۷-ب، پررنگ‌تر از رنگ مخلوط درون محفظه واکنش در مخلوط آب و یخ، شکل ۷-الف، است. با دقت به این دو شکل نگاه کنید. در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $NO_2(g)$ بیشتر است؟ در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $N_2O_4(g)$ بیشتر است؟ آیا با توجه به این شکل می‌توانید جهت جابه‌جایی تعادل هنگام سرد کردن یا گرم کردن مخلوط واکنش را مشخص کنید؟





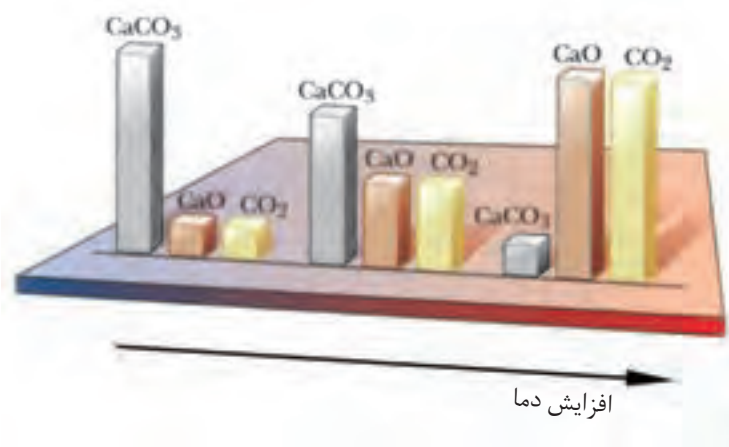
شکل ۷- تعادل میان گازهای NO_2 و N_2O_4 در دو دمای مختلف

به طور کلی، هرگاه دما افزایش یابد، تعادل در جهتی جابه جا می شود که گرما را جذب کند. در واکنش گرماگیری، مانند تعادل $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ با $\text{NO}_2(\text{g})$ ، گرما در صورتی جذب می شود که واکنش دهنده ها به فراورده ها تبدیل شود. به این معنا که افزایش دما موجب جابه جایی تعادل به سمت راست خواهد شد. در واقع این جابه جایی باعث افزایش مقدار K می شود؛ زیرا در تعادل یادشده، افزایش دما به تشکیل مقدار بیشتری $\text{NO}_2(\text{g})$ می انجامد، شکل ۷- ب. بدیهی است که در واکنش های گرماده، عکس این وضعیت رخ می دهد. از آنجا که با کاهش دما، تعادل در جهتی جابه جا می شود که گرما آزاد شود، سرد کردن یک واکنش گرماگیر، تعادل را به چه سمتی جابه جا می کند؟ مقدار K چه تغییری می کند؟

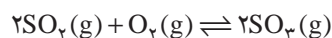
فکر کنید

۱- نمودار زیر اثر دما را بر تعادل $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ در یک سامانه

بسته نشان می دهد.

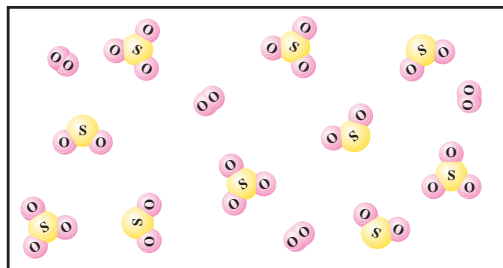


- الف) با افزایش دما واکنش در چه جهتی پیش می‌رود؟ چرا؟
 ب) علامت ΔH واکنش را تعیین کنید.
 پ) با افزایش دما، ثابت تعادل چه تغییری می‌کند؟ توضیح دهید.
 ۲- تعادل زیر را در نظر بگیرید.



K ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
$4/0 \times 10^{24}$	۲۵
$2/5 \times 10^{10}$	۲۲۷
$2/5 \times 10^4$	۴۳۶

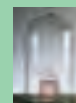
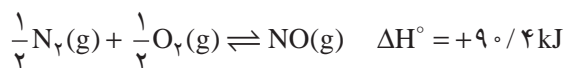
- الف) با افزایش دما مقدار K چه تغییری کرده است؟ آیا می‌توان نتیجه گرفت که واکنش یاد شده یک واکنش گرماده است؟ چرا؟
 ب) دانش آموزی شکل زیر را برای نمایش مخلوط تعادلی این سه گاز در دمای 436°C رسم کرده است. آیا او تعداد مولکول‌های SO_3 را درست کشیده است؟ (فرض کنید حجم ظرف ۱ L و هر مولکول نشان دهنده $4/0 \times 10^{-23} \text{ mol}$ از هر ماده است).



- پ) اگر دمای واکنش تا 27°C افزایش یابد، مخلوط تعادلی در چه جهتی جابه‌جا خواهد شد؟

بیشتر بدانید

تشکیل $\text{NO}(\text{g})$ از $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ نمونه جالبی از اهمیت تغییر ثابت تعادل و سرعت واکنش با دماست. معادله واکنش تعادلی $\text{N}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ ، تغییر آنتالپی استاندارد و نمودار تغییر ثابت تعادل این واکنش نشان داده شده است.



همان طوری که دیده می‌شود، این واکنش گرماگیر است؛ یعنی، هنگام تشکیل NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش گرما جذب می‌شود. براساس اصل لوشاتلیه، با افزایش دما، تعادل به سمت راست جابه‌جا شده، مقدار بیشتری NO(g) تولید می‌شود. ثابت تعادل (K) برای تشکیل یک مول NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش در دمای 27°C در حدود 10^{-15} است. با وجود این، در دمای 2127°C ، ثابت تعادل این واکنش 10^{13} مرتبه بزرگ‌تر شده، به حدود 5% می‌رسد. نمودار سمت چپ، روند تغییر ثابت تعادل واکنش یاد شده را با دما نشان می‌دهد.

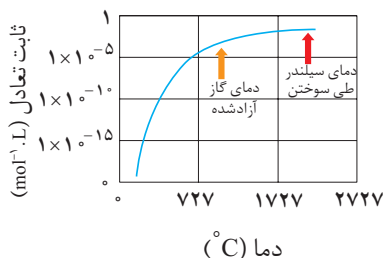
به کمک این نمودار می‌توان توضیح داد که چرا گاز NO(g) به‌عنوان یک آلاینده، مطرح است. در سیلندر موتور خودروهای امروزی، ممکن است که بر اثر سوختن بنزین دما به 2127°C برسد. در ضمن، مقدار زیادی هوا نیز در سیلندر وجود دارد. در چنین شرایطی، مقداری گاز NO(g) تشکیل می‌شود. پس از سوختن بنزین، گازها به سرعت سرد شده با کاهش دما، تعادل NO(g) تشکیل می‌شود. $\frac{1}{4}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO(g)}$ (یعنی به طرف تولید $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$) جابه‌جا می‌شود. البته کاهش دما موجب کاهش سرعت واکنش نیز می‌شود. هم‌زمان با سرد شدن گازها، گاز NO(g) تشکیل شده در دمای زیاد، به همان صورت باقی می‌ماند.

گازهایی که از سیلندر موتور خارج می‌شود، هنوز گرم است و احتمالاً دمایی در حدود 927°C دارد. همان‌گونه که در این نمودار می‌بینید، ثابت تعادل واکنش تشکیل NO(g) بسیار کوچک است. با وجود این، سرعت تبدیل NO(g) به $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ نیز آن قدر کم است که طی سرد شدن کامل گازها، مقدار ناچیزی NO(g) به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود.

همان‌گونه که در کتاب شیمی (۲) اشاره شد، یکی از کاربردهای مبدل‌های کاتالیزی در خودروها افزایش سرعت تجزیه NO(g) به $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ در دمایی است که گازهای خروجی موتور دارد. امروزه، کاتالیزگرهای دیگری برای این واکنش به بازار عرضه شده است که در شرایط سخت درون خودرو، بسیار مؤثرتر عمل می‌کنند. با وجود این، دانشمندان و مهندسان همواره در جست‌وجوی مواد تازه‌ای هستند که کاتالیزگرهای مؤثرتری برای تجزیه اکسیدهای نیتروژن باشند.

شیمی و زندگی

نیتروژن یکی از عنصرهای سازنده و اصلی پروتئین‌ها، نوکلئیک اسیدها، ویتامین‌ها و هورمون‌هاست. از این رو، در بدن همه گیاهان و جانوران وجود دارد. این عنصر به شکل مولکول‌های دو اتمی ($\text{N}\equiv\text{N}$) و ناقطبی، 78% درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهد. نیتروژن خالص با دمای جوش -196°C ، در مقیاس صنعتی از تقطیر جزء به جزء هوای مایع به دست می‌آید.



هر چند گیاهان با میلیون‌ها تن $\text{N}_2(\text{g})$ احاطه شده‌اند، اما خود نمی‌توانند نیتروژن را مستقیم از هوا جذب کنند. گیاهان نیتروژن را به صورت نیترات از خاک جذب می‌کنند؛ البته انواعی از باکتری‌های موجود در خاک می‌توانند آمونیاک و کودهای آمونیوم‌دار را به نیترات تبدیل کنند.



آمونیاک پرکاربردترین ترکیب نیتروژن دار است که نسبت به دیگر ترکیب‌های آن در مقیاس مولی بسیار بزرگی در صنعت تولید می‌شود (شکل ۸).



شکل ۸- درصد مولی آمونیاک مصرفی در صنایع گوناگون

هیدرازین‌ها موادی پرنرژی هستند، به طوری که در موشک‌های سفینه آپولو که نخستین بار در سطح کره ماه فرود آمدند، مخلوط N_2O_4 و متیل هیدرازین به عنوان سوخت استفاده شد.

آمارها نشان می‌دهند که فراورده‌های شیمیایی مانند سولفوریک اسید، نیتروژن، آمونیاک، آهک و اتیلن بالاترین تولید سالیانه را در جهان دارند.

فکر کنید

هریک از موارد زیر کاربرد نیتروژن را بر اساس کدام ویژگی آن نشان می‌دهد؟

الف) نقش حلال در هوا کره

ب) محیط بی‌اثر در مواد غذایی بسته بندی شده

پ) منجمد کردن نمونه‌های بیولوژیکی مانند خون

ت) نقش کلیدی در اقتصاد کشورهای صنعتی

آمونیاک و جایزه نوبل

ویلیام رامسی کاشف گازهای نجیب در اواخر قرن نوزدهم پیش بینی کرده بود که جهان تا اواسط قرن بیستم از نیتروژن قابل استفاده گیاهان تهی خواهد شد! بدیهی است که تحقق این پیش بینی می‌توانست کاهش تدریجی فراورده‌های کشاورزی و گرسنگی مردم جهان را به دنبال داشته باشد اما چرا چنین پدیده‌ای تاکنون رخ نداده است؟ پاسخ این پرسش موفقیت فریتس هابر در تهیه آمونیاک است. موفقیتی که کسب جایزه نوبل در سال ۱۹۱۸ را به دنبال داشت و نشان داد که پیش بینی رامسی نادرست بود.

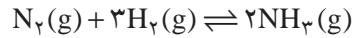
فریتس هابر در مخزنی پرفشار با دمایی معین، گازهای نیتروژن و هیدروژن را در شرایط مناسب مخلوط کرد. در این شرایط این دو گاز با یکدیگر واکنش داده و آمونیاک تولید می‌کنند. اما در این واکنش N_2 و H_2 به طور کامل مصرف نمی‌شوند؛ زیرا سرانجام



فریتس هابر شیمی دان مشهور آلمانی و همکارش کارل بوش برای تلاش در تهیه آمونیاک از واکنش گازهای نیتروژن و هیدروژن، جایزه نوبل دریافت کردند.



تعداد زیر برقرار می شود.



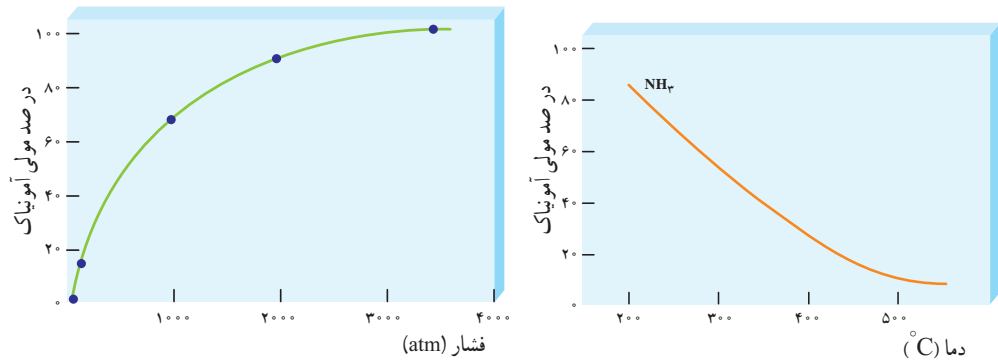
فرایند هابر نمونه تاریخی جالبی از تأثیر پیچیده شیمی بر زندگی ماست. هرچند تولید آمونیاک باعث طولانی تر شدن جنگ جهانی اول گردید، اما به دنبال آن شرایط تولید کودهای شیمیایی و افزایش بازدهی غلات فراهم شد.

فکر کنید

۱- به نمودارهای زیر که برای واکنش تعادلی:



رسم شده، توجه کنید و به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



ساخت تجهیزات لازم برای تولید آمونیاک به روش هابر مدیون مهندسی کارل بوش است. او کسی بود که مهندسی تجهیزات تولید آمونیاک را گسترش داد. از این رو، گاهی از فرایند هابر به عنوان فرایند هابر - بوش نام برده می شود.

الف) با افزایش فشار در دمای ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط چه تغییری

می کند؟ چرا؟

ب) با افزایش دما در فشار ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط چه تغییری می کند؟

چرا؟

پ) پیشنهادهای خود را بر اساس اصل لوشاتلیه برای افزایش درصد مولی آمونیاک

بنویسید.

۲- جدول زیر اثر دما بر ثابت تعادل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ را نشان می دهد.

K ($\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$)	دما (°C)
$6/0 \times 10^5$	۲۵
۰/۶۵	۲۰۰
۰/۰۱۱	۳۰۰
$6/۲ \times 10^{-4}$	۴۰۰
$۷/۴ \times 10^{-5}$	۵۰۰



الف) میزان پیشرفت واکنش در کدام دما بیشتر است؟ چرا؟

ب) با اینکه با افزایش دما سرعت واکنش‌های رفت و برگشت در نتیجه سرعت برقراری تعادل افزایش می‌یابد، چرا دماهای بالاتر برای این واکنش تعادلی مطلوب نیست؟ توضیح دهید.

فرایند هابر، شرایط بهینه برای تولید آمونیاک

دریافتید که واکنش تهیه آمونیاک از گازهای نیتروژن و هیدروژن در دمای اتاق، ثابت تعادل بزرگی دارد. از این رو، انتظار می‌رود که پیشرفت چشمگیری داشته باشد.



از آنجا که انرژی فعال‌سازی این واکنش زیاد است، سرعت واکنش در 25°C به اندازه‌ای کم است که هرگز این واکنش به تعادل نمی‌رسد. در واقع واکنش در این شرایط از لحاظ ترمودینامیکی مساعد، اما به طور سینتیکی کنترل می‌شود. همین ویژگی‌ها چالش‌های پیش روی هابر نیز بود. اگر شما به جای فریتس هابر بودید چه می‌کردید؟

فکر کنید

۱- هابر برای افزایش بازده تولید آمونیاک در مخلوط واکنش، راهکارهای زیر را پیش روی خود داشت:

الف) افزایش فشار تا 200 اتمسفر در دمای اتاق

ب) افزایش دما تا 1000°C در فشار 10 اتمسفر

پ) افزودن کاتالیزگر مناسب به مخلوط واکنش

به نظر شما کدام یک از این راهکارها مناسب‌تر است؟ توضیح دهید.

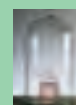
۲- دیدید که یکی از روش‌های کامل کردن واکنش‌های تعادلی، خارج کردن فراورده(ها) از سامانه است. کدام دما را برای دستیابی به این هدف مناسب می‌دانید (40°C - یا 200°C)؟ توضیح دهید.

راهنمایی: دمای جوش آمونیاک، نیتروژن و هیدروژن به ترتیب $33/5^\circ\text{C}$ ، $195/8^\circ\text{C}$ - و $252/7^\circ\text{C}$ - است.

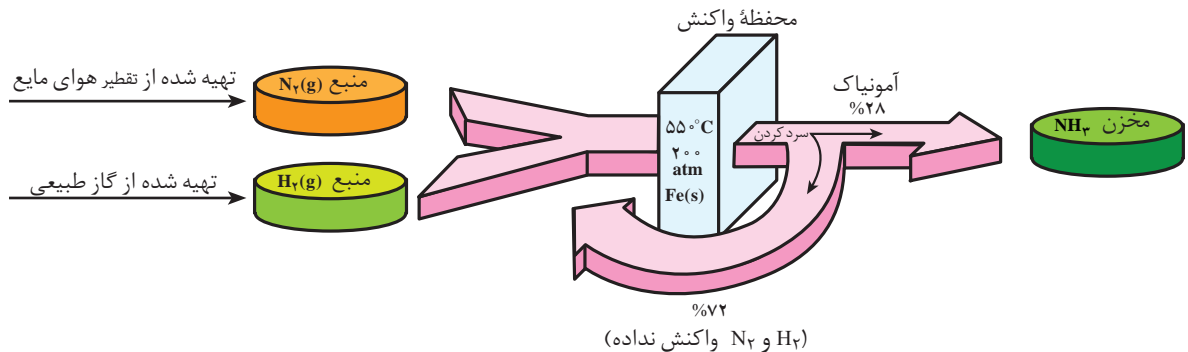
ایجاد جرقه در مخلوطی از گازهای H_2 و N_2 منجر به انجام واکنش نمی‌شود. (چرا؟)

کاتالیزگر، ثابت سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به یک نسبت افزایش می‌دهد. از این رو، نسبت آنها یعنی ثابت تعادل را تغییر نمی‌دهد.

آزمایش نشان می‌دهد که در دمای 550°C در حضور کاتالیزگر آهن، تعادل به سرعت برقرار می‌شود. افزایش فشار تا 200 اتمسفر تا حدی از اثر نامطلوب و ترمودینامیکی دما می‌کاهد. در این شرایط تنها ۲۸ درصد مخلوط تعادلی را آمونیاک تشکیل می‌دهد.



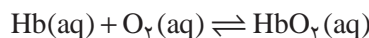
۳- شکل زیر را تفسیر کنید.



بیشتر بدانید

در بدن انسان، تعادل‌های شیمیایی بی‌شماری باید برقرار باشد تا سلامت بدن حفظ شود. اگر شرایط محیط زیست تغییر کند، بدن برای حفظ عملکرد خود باید با شرایط جدید سازگار شود. پیامدهای ناشی از تغییر ناگهانی ارتفاع، این واقعیت را به خوبی نشان می‌دهد. صعود به ارتفاعات می‌تواند موجب ناراحتی‌هایی همچون سردرد، حالت تهوع و خستگی شود. همه اینها علائم بیماری هیپوکسیا است. بیماری‌ای که بر اثر کمبود مقدار اکسیژن موجود در بافت‌های بدن بروز می‌کند. در بدترین حالت، بیمار گاه به حالت کُما می‌رود و ممکن است در صورت عدم درمان به موقع، حتی جان بسپارد. با وجود این، اگر فردی به مدت چند هفته در بلندی‌ها زندگی کند، به تدریج ناراحتی‌های ناشی از تغییر ارتفاع بهبود می‌یابد و بدن با مقدار کم اکسیژن هوا سازگاری پیدا می‌کند. از این رو، فرد می‌تواند بدون هیچ‌گونه مشکلی به زندگی عادی خود ادامه دهد.

مولکول هموگلوبین عامل انتقال اکسیژن در خون است. واکنش ترکیب اکسیژن با این مولکول پیچیده است، اما آن را می‌توان با معادله ساده زیر نشان داد:



در این معادله HbO_2 اوکسی هموگلوبین نام دارد؛ ترکیب پیچیده هموگلوبین - اکسیژن که مولکول اکسیژن را به بافت‌های بدن منتقل می‌کند. ثابت تعادل این واکنش عبارت است از:

$$K = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$

در ارتفاع ۲ کیلومتری از سطح دریا، فشار اکسیژن هوا تنها در حدود 14 atm است، در حالی که این فشار در سطح دریا 21 atm است. از این رو، بر اساس اصل لوشاتلیه، تعادل یاد شده با کاهش غلظت اکسیژن، از راست به چپ جابه‌جا می‌شود. در نتیجه، مقدار اوکسی هموگلوبین بدن کاهش یافته و بیماری هیپوکسیا بروز می‌کند. با گذشت زمان، بدن با تولید مولکول‌های هموگلوبین بیشتر، بر این مشکل غلبه



کوهنوردان پیش از صعود به قله‌های مرتفعی چون قله اورست، به هفته‌ها و حتی ماه‌ها زمان نیاز دارند تا به شرایط این بلندی‌ها عادت کنند.



می‌کند. به این ترتیب، تعادل به تدریج به طرف تشکیل اوکسی هموگلوبین جابه‌جا می‌شود. طی دو تا سه هفته، مقدار هموگلوبین تولید شده آن چنان افزایش می‌یابد که نیازهای اصلی بدن را رفع می‌کند. البته، برای بازگشت به شرایط مناسب اولیه ممکن است به چند سال زمان نیاز باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که درصد هموگلوبین خون افرادی که در بلندی‌ها زندگی می‌کنند، بالا بوده، گاهی تا ۵۰ درصد بیشتر از افراد ساکن در جاهای کم‌ارتفاع است.

