

ایران توشه

- رانلور نمونه سوالات امتحانی

- رانلور گام به گام

- رانلور آزمون گاج و قلم چی و سنجش

- رانلور فیلم و مقاله انگلیزی

- رانلور و مشاوره



IranTooshe.Ir



@irantooshe



IranTooshe



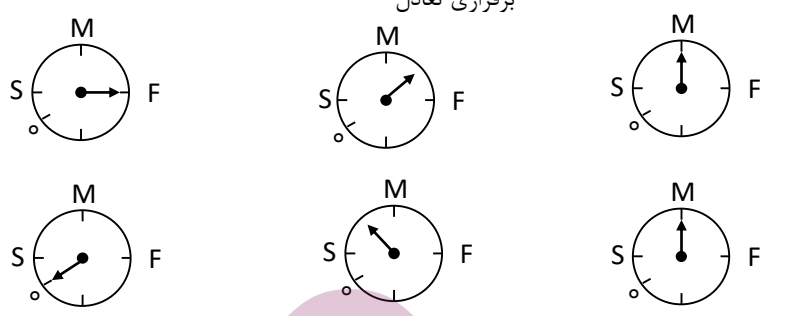
فصل دوم

تعادل شیمیایی

(آ) مفاهیم پایه تعادل



اصلاح یا موضوع	تعریف یا توضیح
مفهوم برگشت پذیری	- واکنشی که هر دو عامل آنتالپی و آنتروپی در آن، مساعد باشد (یعنی $\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$)، برگشت ناپذیر یا یک طرفه نامیده می شود. - واکنشی که فقط یکی از دو عامل آنتالپی و آنتروپی در آن، مساعد باشد، برگشت پذیر یا دوطرفه نامیده می شود. مشخصه چنین واکنشی: $(\Delta H < 0 \text{ و } \Delta S < 0)$ یا $(\Delta H > 0 \text{ و } \Delta S > 0)$ است. چند مثال: برگشت ناپذیر $\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$: $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$ (آ) برگشت پذیر $\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$: $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ (ب) برگشت پذیر $\Delta H < 0$ و $\Delta S < 0$: $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$ (پ)
مفهوم برقرار شدن تعادل در یک واکنش برگشت پذیر	واکنشی را برگشت ناپذیر در نظر می گیریم که با وارد کردن واکنش دهنده ها در ظرف واکنش، شروع می شود و پیشرفت می کند تا به حالت تعادل برسد. در ابتدای واکنش، سرعت واکنش در جهت رفت بیش ترین مقدار است، اما با پیشرفت واکنش از غلظت واکنش دهنده ها کاسته شده و سرعت واکنش در جهت رفت، کم تر می شود. سرعت واکنش برگشت در ابتدا، صفر است، زیرا فراورده ای در ظرف واکنش وجود ندارد که به واکنش دهنده تبدیل شود. با گذشت زمان و با افزایش غلظت فراورده ها در ظرف واکنش، سرعت واکنش برگشت بیش تر می شود. به این ترتیب، با گذشت زمان از سرعت واکنش رفت، کاسته شده و بر سرعت واکنش برگشت، افزوده می شود، تا این که در لحظه معینی از واکنش، سرعت واکنش در دو جهت رفت و برگشت، برابر می شود. اصطلاحاً می گوییم که در این لحظه، تعادل برقرار شده است.
سرعت سنج فرضی برای بیان سرعت واکنش رفت یا برگشت	سرعت $= 0$ سرعت کم سرعت متوسط سرعت نسبتاً زیاد سرعت زیاد

اگر واکنش فرضی $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ را با وارد کردن A در ظرف واکنش شروع کرده باشیم : لحظه برقراری تعادل لحظه‌ای بین شروع واکنش و لحظه برقراری تعادل لحظه شروع واکنش	بیان چگونگی تغییر سرعت واکنش‌های رفت و برگشت از آغاز واکنش تا لحظه برقراری تعادل فرایند رفت فرایند برگشت	
۱- سیستم تعادلی، یک سیستم بسته است. ۲- خواص ظاهری (خواص قابل مشاهده) مانند غلظت، رنگ، دما، چگالی و ... در سیستم تعادلی ثابت می‌باشند. ۳- سیستم تعادلی از دیدگاه مولکولی، پویا و دینامیک است و در واقع، هر دو فرایند رفت و برگشت در آن، در حال انجام شدن است. ۴- سرعت فرآیندهای رفت و برگشت در سیستم تعادلی، برابر است.	ویژگی‌های یک سامانه تعادلی	
- اگر تعادل میان گونه‌های شیمیایی دقیقاً یکسانی برقرار شده باشد و تفاوت گونه های نوشته شده در دو سمت معادله‌ی واکنش، تنها در فاز تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها باشد، تعادل را تعادل فیزیکی می‌نامند. مانند: $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(aq)$ یا $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ - تعادل شیمیایی، میان گونه‌های شیمیایی متفاوت از هم برقرار می‌شود. مانند : $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ یا $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	تعادل‌های فیزیکی و شیمیایی	
- تعادلی را همگن گویند که تمام مواد واکنش دهنده و فراورده در یک فاز باشند، مثلاً همگی گاز و یا همگی محلول باشند. مانند : $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ - تعادلی را ناهمگن گویند که مواد واکنش‌دهنده و فراورده در دو یا چند فاز مختلف باشند. مانند : $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	تعادل‌های همگن و ناهمگن	

نکته : برای همگن یا ناهمگن بودن یک تعادل، فاز کاتالیزگر در نظر گرفته نمی‌شود. به عنوان مثال :



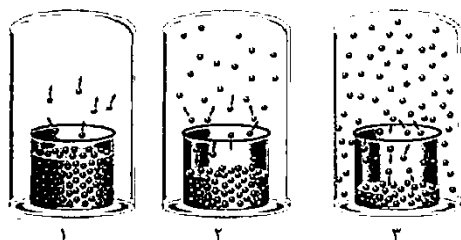
ویژگی‌ها و شرایط برقراری تعادل

✓ برای ایجاد تعادل شرایطی لازم است که عبارتند از :

۱- برابری سرعت واکنش‌های رفت و برگشت ($\bar{R}_{\text{برگشت}} = \bar{R}_{\text{رفت}}$) که شرط اساسی و ویژگی مهم تعادل است.

۲- پویایی و دینامیک بودن تعادل : ثابت بودن خواص ماکروسکوپی و فعال بودن خواص میکروسکوپی.

✓ **نکته :** در لحظه برقراری تعادل و بعد از آن تا زمانی که تعادل به هم نخورده است، غلظت مواد ثابت است. البته این ثابت بودن غلظت مواد به معنای برابری غلظت‌ها نیست. ممکن است غلظت فراورده‌ها نسبت به واکنش‌دهنده‌ها کم‌تر، مساوی و یا بیش‌تر باشد.



تعادل مایع - بخار

(آ) در ظرف ۱ فقط تبخیر داریم.

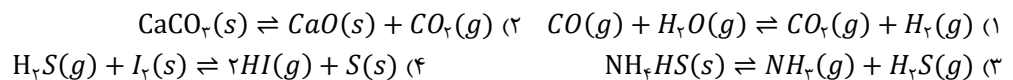
(ب) در ظرف ۲ سرعت تبخیر < سرعت میعان

(پ) در ظرف ۳ سرعت تبخیر = سرعت میعان

(ت) در ظرف ۳ فشار بخار آب ثابت شده اما به معنای توقف تبخیر و میعان نیست. این تعادل

یک نوع تعادل فیزیکی است.

تست (۱): کدامیک از واکنش‌های زیر، تعادلی همگن است؟



تست (۲): کدام واکنش برگشت‌پذیر نیست؟



ثابت تعادل (K)

عبارت ثابت تعادل [قانون تعادل]

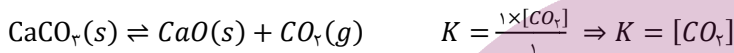
برای واکنش فرضی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ عبارت ثابت تعادل (قانون تعادل) به صورت زیر است:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, K \text{ یکای } (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{(c+d)-(a+b)}$$

در دمای ثابت برای هر تعادل، مقدار عددی K یک عدد، ثابت است و با تغییر دما، تغییر می‌کند.

غلظت مواد جامد و مایع خالص را در عبارت ثابت تعادل قرار نمی‌دهیم، زیرا غلظت مواد جامد و مایع خالص همواره ثابت است.

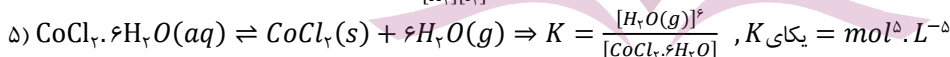
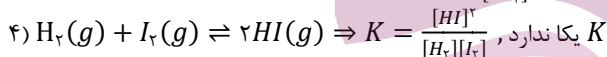
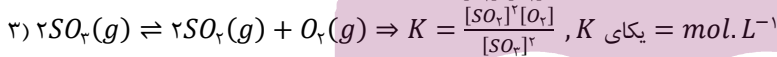
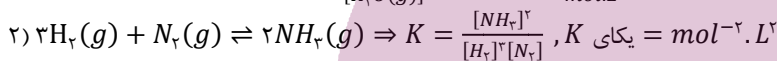
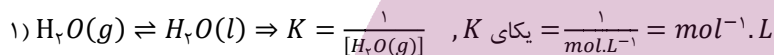
در عبارت ثابت تعادل، مجاز هستیم به جای غلظت مواد جامد و مایع خالص، عدد یک قرار دهیم تا انجام محاسبات عددی آسان‌تر گردد. مثال:



K تعادل واحد خاصی ندارد و بستگی به نوع واکنش، حالت فیزیکی مواد و ضرایب استوکیومتری آن‌ها، در واکنش‌های مختلف، یکاهای متفاوتی دارد.

در یک تعادل خاص، ممکن است K یکایی نداشته باشد.

به قانون تعادل و یکای آن در چند سامانه تعادلی زیر توجه کنید:

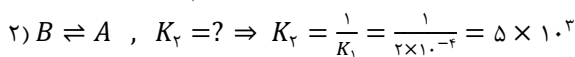
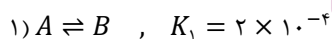


محاسبه ثابت تعادل یک واکنش از روی ثابت تعادل واکنش دیگر

می‌توان با داشتن معادله و ثابت تعادل یک واکنش، ثابت تعادل واکنش دیگری که با آن واکنش مرتبط است، تعیین کرد. برای این کار از قواعد زیر استفاده می‌شود:

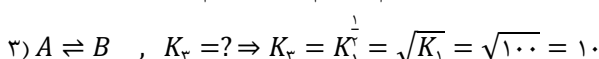
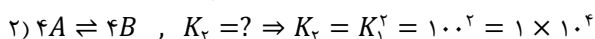
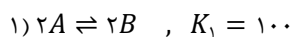
۱- مقدار ثابت تعادل واکنش‌های رفت و برگشت، عکس یکدیگرند. مثال:

(ΔH آن‌ها قرینه‌ی یکدیگرند).



۲- هرگاه ضرایب استوکیومتری یک واکنش تعادلی در عدد ثابتی ضرب شود، ثابت تعادل آن هم، به توان آن عدد می‌رسد. مثال:

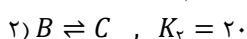
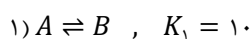
(ΔH آن در n ضرب می‌شود).



۳- هرگاه معادله‌ای از حاصل جمع جبری چند معادله دیگر به دست آید، K تعادل معادله حاصل، برابر است با حاصل ضرب K تعادل‌های با هم جمع شده.

مثال:

(ΔH آن‌ها برابر با جمع جبری ΔH هر واکنش مجزا است).



$$3) A \rightleftharpoons C, K_3 = ? \Rightarrow K_3 = K_1 \times K_2 = 10 \times 20 = 200$$

تفسیر ثابت تعادل

مقدار عددی ثابت تعادل، نشان دهنده نسبت غلظت فراورده‌ها به واکنش‌دهنده‌ها می‌باشد. بنابراین مقدار عددی K ، میزان پیشرفت یک واکنش تعادلی در جهت رفت را نشان می‌دهد.

مقدار عددی K با غلظت فراورده‌ها رابطه مستقیم دارد زیرا :

$$K \propto \frac{\text{غلظت فراورده‌ها}}{\text{غلظت واکنش‌دهنده‌ها}}$$

✓ مقدار ثابت تعادل، تفسیر آن و میزان پیشرفت واکنش در جدول مقایسه‌ای زیر ارایه شده است :

جدول مقایسه‌ای تفسیر ثابت تعادل

مقدار عددی K	مقایسه غلظت فراورده‌ها و واکنش‌دهنده‌ها در هنگام تعادل	تفسیر ثابت تعادل	شکل مربوطه (غلظت مواد)
بسیار کوچک مثل : $K = 10^{-30}$	غلظت فراورده‌ها بسیار کم‌تر از غلظت واکنش‌دهنده‌هاست.	واکنش تعادلی در جهت رفت، پیشرفت چندانی ندارد و عملاً انجام نمی‌شود (از نظر ترمودینامیکی نامساعد است).	
نسبتاً کوچک مثل : $K = 10^{-3} \times 1/6$	غلظت فراورده‌ها کم‌تر از غلظت واکنش‌دهنده‌هاست و مقدار کمی از واکنش‌دهنده‌ها به فراورده‌ها تبدیل شده‌است.	تعادل در سمت چپ یا در سمت واکنش‌دهنده‌ها قرار دارد.	
مقدار متوسط مثل : $K = 0.91$ یا $K = 1/2$	غلظت فراورده‌ها تقریباً با غلظت واکنش‌دهنده‌ها برابر است.	تعادل در میانه قرار دارد.	
نسبتاً بزرگ مثل : $K = 2 \times 10^4$	غلظت فراورده‌ها بیش‌تر از غلظت واکنش‌دهنده‌هاست و مقدار قابل توجهی از واکنش‌دهنده‌ها به فراورده‌ها تبدیل شده‌است.	تعادل در سمت راست یا در سمت فراورده‌ها قرار دارد.	
بسیار بزرگ مثل : $K = 1/8 \times 10^{80}$	غلظت واکنش‌دهنده‌ها ناچیز و تقریباً به طور کامل مصرف شده‌اند و می‌توان آن‌ها را جزء واکنش‌های کامل در نظر گرفت، می‌توان اصول استوکیومتری را در محاسبات آن‌ها به کار گرفت.	تعادل تا مرز کامل شدن و یک طرفه شدن پیشروی می‌کند. (از نظر ترمودینامیکی مساعد است)	

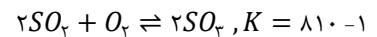
نکته : با داشتن مقدار عددی ثابت تعادل، نمی توان در مورد سرعت رسیدن به تعادل، قضاوت کرد زیرا ثابت تعادل، یک کمیت ترمودینامیکی است و سرعت، یک کمیت سینتیکی.

به عنوان مثال : در دمای 25°C ثابت تعادل؛ $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ بسیار بزرگ ($10^{81} \times 2/9$) است که اصطلاحاً گفته می شود از نظر ترمودینامیکی مساعد است. اما همین واکنش در دمای 25° دارای سرعت بسیار کمی است (از نظر سینتیکی نامساعد است) و سرعت کم آن عملاً مانع از انجام واکنش در این دما می شود.

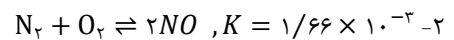
برای آن که یک واکنش تعادلی در زمان کوتاهی بتواند فراورده قابل توجهی تولید کند بایستی :

(۱) K تعادل آن بسیار بزرگ باشد.

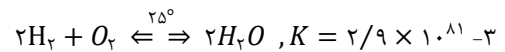
(۲) دارای سرعت زیادی باشد.



K بزرگ $\leftarrow$ تعادل در سمت راست یا فرآورده وجود دارد.



K کوچک $\leftarrow$ تعادل در سمت چپ یا واکنش دهنده ها قرار دارد.



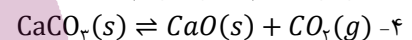
(آ) K خیلی بزرگ $\leftarrow$ واکنش به مرز کامل شدن رسیده است.

(ب) با بهره گیری از اصول استوکیومتری محاسبات کمی را می توان انجام داد.

(پ) از نظر ترمودینامیک مساعد است زیرا K بزرگ است.

(ت) از نظر سینتیکی در دمای 25° سرعت کم است یعنی به طور سینتیکی کنترل می شود. (E_a زیاد است).

(ث) اگر گرما دهیم یا جرقه بزنیم یا Cat استفاده کنیم واکنش به شکل انفجاری انجام می شود.

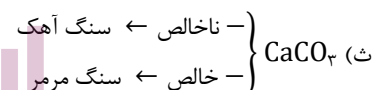


(آ) در دمای 25° ، K خیلی کوچک است و تجزیه انجام نمی شود.

(ب) یک تعادل شیمیایی ناهمگن ۳ فازی است.

(پ) مقدار K به مقدار سنگ آهک و آهک بستگی ندارد ولی حضور آن ها برای برقراری تعادل الزامی است.

(ت) در دو ظرف مجزا اگر دما یکسان باشد و مقدار CaO و CaCO_3 متفاوت باشد فشار تعادلی CO_2 یکسان خواهد بود.



(ج) مجسمه حضرت داوود که توسط میکلائیل ساخته شده از CaCO_3 تشکیل شده و تا به امروز تغییری نیافته که نشان از سرعت کم تجزیه سنگ آهک است.

(چ) در صنعت از گرما دادن به CaCO_3 در دمای 827° ، CaO به دست می آید.

با توجه به این سه شکل می توان گفت :

• در شکل ۱ تعادل داریم.

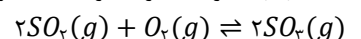
• در شکل ۲ تعادل در حال جابه جا شدن به سمت CaO است.

• در شکل ۳ واکنش کامل شده.

$\rightleftharpoons$ نتیجه می گیریم که می توانیم در یک تعادل ناهمگن جامد-گاز، با بازکردن در ظرف، واکنش

تعادلی را به سمت کامل شدن پیش ببریم.

تست (۳): در یک ظرف سر بسته، مقداری گاز گوگرد دی اکسید و مقداری گاز اکسیژن وارد می کنیم تا واکنش گازی زیر انجام شده و به تعادل برسد :



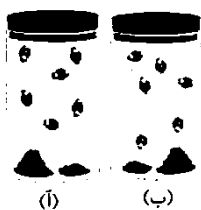
کدام گزینه در مورد این واکنش نادرست است؟

(۱) در زمان شروع تنها واکنش رفت انجام می شود.

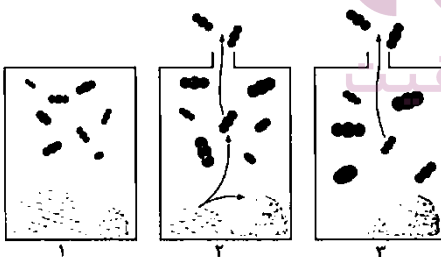
(۳) در زمان تعادل، سرعت واکنش رفت و برگشت برابر می شود.

(۲) سرعت واکنش رفت به تدریج افزایش می یابد.

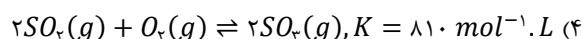
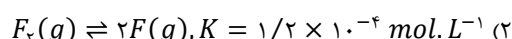
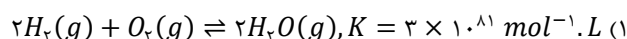
(۴) غلظت واکنش دهنده ها به تدریج کاهش می یابد.



شکل ۲ اگر چه
مقدار $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ در
حالت (آ) و (ب) متفاوت است،
اما تا زمانی که دما در دو حالت
یکسان باشد، فشار تعادلی
 $\text{CO}_2(\text{g})$ در آن ها برابر خواهد
بود.



تست (۴): در لحظه برقراری تعادل در دمای معین در کدام یک از واکنش‌های تعادلی زیر، اصطلاحاً گفته می‌شود تعادل در سمت راست قرار دارد؟



مسائل ثابت تعادل – ۱



مسئله ۱- مقداری SO_3 را در ظرفی تا دمای معینی گرما می‌دهیم. در لحظه برقراری تعادل $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$، مقادیر غلظت‌ها، $[O_2] = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ و $[SO_3] = 0.8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ می‌باشد. ثابت تعادل گازی را محاسبه کنید. پاسخ: $K = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2}, [SO_2] = 2[O_2] = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $\Rightarrow K = \frac{(0.4)^2 \times 0.2}{(0.8)^2} = 0.125 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	تیپ ۱: محاسبه مقدار K با معلوم بودن غلظت مولی مواد در لحظه تعادل
مسئله ۲- تعادل گازی $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ در یک ظرف ۵ لیتری برقرار است و مقدار هر یک از سه گاز SO_3، SO_2، O_2 در حالت تعادل، ۱۲/۸ g است. ثابت تعادل را محاسبه کنید. پاسخ: $[O_2] = \frac{12/8}{5} = 0.24 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [SO_2] = \frac{12/8}{5} = 0.24 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $[SO_3] = \frac{12/8}{5} = 0.24 \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow K = \frac{(0.24)^2 \times (0.24)}{(0.24)^2} = 0.24 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	
مسئله ۳- مقداری گاز SO_3 را در یک ظرف ۲ لیتری وارد می‌کنیم. در لحظه برقراری تعادل گازی $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$، 0.4 مول O_2 در ظرف واکنش وجود دارد. اگر $K = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ باشد، تعداد مول SO_3 در لحظه تعادل را محاسبه کنید. پاسخ: $[O_2] = \frac{0.4}{2} = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $[SO_2] = 2[O_2] = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $K = 0.2 = \frac{(0.4)^2 \cdot (0.2)}{[SO_3]^2} \rightarrow [SO_3] = 0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $\Rightarrow SO_3 \text{ تعداد مول} = 0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 2L = 0.8 \text{ mol}$	تیپ ۲: محاسبه مقدار K با معلوم بودن مقدار مواد و حجم ظرف واکنش در لحظه تعادل
مسئله ۴- در لحظه برقراری تعادل گازی $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ با $K = 2$، 0.4 مول Cl_2، 0.2 مول H_2 در ظرف ۸ لیتری واکنش وجود دارد. $[HCl]$ در حالت تعادل، چند مول بر لیتر است؟ پاسخ: با توجه به برابری تعداد مول گازی دو طرف، می‌توان در رابطه K، به جای غلظت‌های مولی تعادلی، مول‌های موجود در لحظه تعادل را نیز قرار داد. اگر تعداد مول HCl را x بگیریم: $K = 2 = \frac{x^2}{0.2 \times 0.4}$ $\Rightarrow x = 0.4 \text{ mol} \Rightarrow [HCl] = \frac{0.4 \text{ mol}}{8L} = 0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	

مسائل ثابت تعادل - ۲



مسئله ۵- $1/2$ مول N_2O_5 را تا دمای معینی در یک ظرف ۴ لیتری گرما می‌دهیم. در لحظه برقراری تعادل گازی $O_2 + 4NO_2 \rightleftharpoons 2N_2O_5$، $0/8$ مول N_2O_5 در ظرف واکنش موجود است. ثابت تعادل چقدر است؟ پاسخ: $2N_2O_5 \rightleftharpoons 4NO_2 + O_2$ مول: x $4x$ $1/2 - 2x$ $1/2 - 2x = 0/8 \Rightarrow x = 0/2 \text{ mol}$ $K = \frac{[O_2][NO_2]^4}{[N_2O_5]^2} = \frac{\left(\frac{0/2}{4}\right)\left(\frac{4 \times 0/2}{4}\right)^4}{\left(\frac{1/2 - 2 \times 0/2}{4}\right)^2} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}^3 \cdot L^{-2}$	تیپ ۳: محاسبه مقدار K با ارائه مقدار اولیه مواد واکنش‌دهنده و مشخص بودن مقدار مصرف یا تولید یکی از مواد
مسئله ۶- $0/9$ مول N_2 و $1/2$ مول H_2 را در یک ظرف ۳ لیتری وارد می‌کنیم. در لحظه برقراری تعادل گازی $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$، $0/6$ مول NH_3 تولید شده‌است. ثابت تعادل واکنش را محاسبه کنید. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ $0/9 - x$ $1/2 - 3x$ $2x$ $2x = 0/6 \Rightarrow x = 0/3 \text{ mol}$ $K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{2 \times 0/3}{2}\right)^2}{\left(\frac{0/9 - 0/3}{3}\right)\left(\frac{1/2 - 3 \times 0/3}{3}\right)^3} = 200 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$	
مسئله ۷- $2/5$ مول ماده A با 3 مول ماده B در یک ظرف به حجم V لیتر مخلوط می‌کنیم تا تعادل گازی $2C \rightleftharpoons A + 2B$ برقرار شود. هرگاه تا لحظه برقراری تعادل، 1 مول ماده C تولید شده و $K = 12/5 \text{ mol}^{-1} \cdot L$ باشد، V چند لیتر است؟ پاسخ: $A + 2B \rightleftharpoons 2C$ $2/5 - x$ $3 - 2x$ $2x$ $2x = 1 \rightarrow x = 0/5 \text{ mol}$ $K = \frac{[C]^2}{[A][B]^2} = \frac{\left(\frac{2 \times 0/5}{2}\right)^2}{\left(\frac{2/5 - 0/5}{V}\right)\left(\frac{3 - 2 \times 0/5}{V}\right)^2} = 12/5 \Rightarrow V = 100 \text{ L}$	

مسائل تعادل - ۳



مسئله ۸- $1/5$ مول NH_3 را در یک ظرف ۳ لیتری تا دمای معینی گرم می‌کنیم. در لحظه برقراری تعادل گازی $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ ، تعداد مول NH_3 و H_2 یکسان می‌شود. ثابت تعادل را محاسبه کنید.

پاسخ:

تعداد مول اولیه	$1/5$	۰	۰
واکنش	$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$		
تعداد مول تعادل	$1/5 - 2x$	x	$3x$
	$0/9$	$0/3$	$0/9$
مول بر لیتر در تعادل	$0/3$	$0/1$	$0/3$

$$K = \frac{(0/3)^3}{(0/3)(0/9)^2} = 0/3 \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}$$

$$1/5 - 2x = 3x \Rightarrow x = 0/3 \text{ mol}$$

مسئله ۹- $2/4$ مول SO_3 را در یک ظرف ۴ لیتری وارد می‌کنیم. به هنگام برقراری تعادل گازی $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ ، جمعاً $2/8$ مول گاز در ظرف واکنش وجود دارد. ثابت تعادل چقدر است؟

تعداد مول اولیه	۰	۰	$2/4$
واکنش	$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$		
تعداد مول در تعادل	$2/4 - 2x$	$2x$	x
	$1/6$	$0/8$	$0/4$

پاسخ:

$$(2/4 - 2x) + 2x + x = 2/8 \Rightarrow x = 0/4$$

تیپ ۴- محاسبه مقدار K با ارائه مقدار اولیه مواد واکنش‌دهنده و مشخص نبودن مقدار مصرف یا تولید یکی از مواد.

$$\Rightarrow [SO_2] = \frac{1/6}{4} = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}, [SO_2] = \frac{1/8}{4} = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[O_2] = \frac{1/4}{4} = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow K = \frac{0.01 \cdot (0.025)^2}{(0.04)^2} = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$$

مسائل تعادل-۴



مسئله ۱۰- در یک ظرف ۱۰ لیتری در بسته، A گرم $CaCO_3$ را وارد می کنیم تا در دمای معینی تعادل $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ برقرار شود. اگر مجموع جرم مواد جامد در لحظه تعادل، ۲۰۰g باشد، مقدار A چند گرم است؟
($K = 2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ می باشد).

پاسخ :

$$K = [CO_2] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow CO_2 \text{ تعداد مول} = 2 \times 10^{-1} \times 10 = 2 \text{ mol} = 2 \times 44 = 88g$$

پس در لحظه تعادل، ۸۸g گاز CO_2 و ۲۰۰g از مواد جامد $CaCO_3$ و CaO در ظرف واکنش وجود دارد. مطابق قانون بقای جرم، نتیجه می شود که جرم اولیه $CaCO_3$ برابر بوده است با :

$$A = 200 + 88 = 288g$$

مسئله ۱۱- مقدار ۱۰۲ گرم NH_4HS را در یک ظرف ۴ لیتری تا برقراری تعادل زیر گرما می دهیم. اگر $K = 0.04 \text{ mol}^2.L^{-2}$ باشد، چند درصد از NH_4HS اولیه تجزیه شده است؟

$$NH_4HS(s) = 51g.mol^{-1}$$

$$K = [NH_3].[H_2S] = 0.04$$

$$\Rightarrow [NH_3]^2 = 0.04 \Rightarrow [NH_3] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

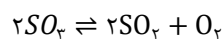
$$\Rightarrow \text{تعداد مول } NH_3 \text{ حاصل} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1} \times 4L = 0.8 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{تعداد مول } NH_4HS \text{ تجزیه شده} = 0.8 \text{ mol} = 0.8 \times 51 = 40.8g$$

$$\Rightarrow \text{درصد تجزیه } NH_4HS = \frac{40.8}{102} \times 100 = 40\%$$

تیپ ۵: مسایل ترکیبی و مسایلی که حل آنها نیازمند ابتکار عمل است.

مسئله ۱۲- ۱/۸ مول گاز SO_3 را در یک ظرف V لیتری وارد می کنیم تا تعادل گازی زیر برقرار شود. در لحظه تعادل، اختلاف $[SO_3]$ ، $[O_2]$ برابر ۰/۳ مول بر لیتر و $[SO_2]$ دو برابر $[SO_3]$ است. حجم ظرف واکنش چند لیتر است؟



پاسخ :

تعداد مول اولیه	۱/۸	۰	۰
واکنش	$2SO_3 \rightleftharpoons$	$2SO_2 +$	O_2
تعداد مول در تعادل	$1/8 - 2x$	$2x$	x
غلظت مولی در تعادل	$\frac{1/8 - 2x}{V}$	$\frac{2x}{V}$	$\frac{x}{V}$

$$[SO_2] = 2[SO_3] \Rightarrow \frac{1/8 - 2x}{V} = 2 \times \frac{2x}{V} \Rightarrow x = 0.3$$

$$\Rightarrow [SO_3] = \frac{1/8 - 2(0.3)}{V} = \frac{1/2}{V}, [O_2] = \frac{0.3}{V}$$

$$[SO_2] - [O_2] = 0.3 \Rightarrow \frac{1/2}{V} = \frac{0.3}{V} = \frac{0.9}{V} = 0.3 \Rightarrow V = 2L$$

تست (۵): مقداری مادهی A را با ۰/۴ مول گاز B در ظرف بستهی ۴ لیتری مخلوط می کنیم تا تعادل گازی : $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$ برقرار شود. اگر در حالت تعادل، مقدار ۰/۲ مول گاز C در ظرف وجود داشته باشد، مقدار A در ابتدا چند مول بوده است ؟

$$4/4 \quad (4)$$

$$0/44 \quad (3)$$

$$0/11 \quad (2)$$

$$1/1 \quad (1)$$

تست (۶): 0.075 مول PCl_5 در ظرفی سر بسته با حجم 10 لیتر وارد می شود تا تعادل گازی $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ برقرار شود. اگر تا زمان رسیدن به تعادل $\frac{2}{3}$ مقدار اولیه PCl_5 تجزیه شده باشد، مقدار K چند مول بر لیتر است؟

- (۱) 10^{-1} (۲) 1.25×10^{-1} (۳) 1.25×10^{-2} (۴) 10^{-2}

کسر خارج قسمت (Q)

خارج قسمت واکنش از نظر ظاهری و یکا شبیه عبارت ثابت تعادل است. به عنوان مثال: برای واکنش نمادین $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ عبارت ثابت تعادل و عبارت خارج قسمت به صورت زیر است:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{یکای } K, Q = (mol.L^{-1})^{(c+d)-(a+b)}$$

تفاوت Q و K در این است که در عبارت ثابت تعادل (K) فقط مقادیر غلظت های تعادلی نوشته می شود اما در عبارت خارج قسمت (Q)، می توان غلظت های تعادلی و یا غیر تعادلی را قرار داد.

کاربرد Q در پیش بینی جهت پیشرفت واکنش های تعادلی است. برای پیش بینی جهت پیشرفت یک تعادل ابتدا غلظت های موجود را در عبارت Q قرار داده و با محاسبه Q و مقایسه آن با مقدار K واکنش در آن دما، براساس جدول زیر جهت جابه جایی و پیشرفت تعادل را به سمت چپ یا راست تعیین می کنیم:

جدول مقایسه ای Q و K در دمای ثابت

حالت های Q و K	$\frac{[فراورده ها]}{[دهنده واکنش ها]}$ نسبت به حالت تعادل	پیش بینی جهت پیشرفت تعادل برای رسیدن به تعادل
$Q = 0 - 1$	$\frac{[فراورده ها]}{[دهنده واکنش ها]} = 0 \rightarrow [فراورده ها] = 0$ واکنش رفت هنوز شروع نشده است.	تعادل در جهت رفت (به سمت فراورده ها) جابه جا می شود تا تعادل برقرار شود و $Q = K$ شود.
$Q < K - 2$	حالت تعادل $\frac{[فراورده ها]}{[دهنده واکنش ها]} < K$	تعادل در جهت رفت جابه جا می شود تا $Q = K$ شده و تعادل برقرار گردد.
$Q = K - 3$	حالت تعادل $\frac{[فراورده ها]}{[دهنده واکنش ها]} = K$ حالت خاصی از Q است.	تعادل برقرار است. در دمای ثابت جابه جا نمی شود.
$Q > K - 4$	حالت تعادل $\frac{[فراورده ها]}{[دهنده واکنش ها]} > K$	تعادل در جهت برگشت پیشرفت می کند تا $Q = K$ شود و تعادل برقرار گردد.
$Q = \infty - 5$ بی نهایت	$\frac{[فراورده ها]}{[دهنده واکنش ها]} = \infty \rightarrow [واکنش دهنده ها] = 0$ واکنش فاقد واکنش دهنده ها است.	تعادل در جهت برگشت جابه جا شده تا ضمن تولید واکنش دهنده ها $Q = K$ شود و تعادل برقرار شود.

مثال نمونه: در یک ظرف 10 لیتری در دمای معینی، 0.2 مول $NO_2(g)$ ، 0.5 مول $N_2O_4(g)$ وارد می کنیم. اگر ثابت تعادل گازی $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ در دمای مذکور، برابر $mol.L^{-1} \times 10^{-3} \times 2$ باشد، در این لحظه سرعت واکنش رفت بیش تر است یا سرعت واکنش برگشت؟ پاسخ:

$$[NO_2] = \frac{0.2}{10} = 0.02 mol.L^{-1}, [N_2O_4] = \frac{0.5}{10} = 0.05 mol.L^{-1}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{(0.02)^2}{0.05} = 8 \times 10^{-4} mol.L^{-1} < K$$

سرعت واکنش برگشت $>$ سرعت واکنش رفت

این واکنش در حال پیشرفت در جهت رفت می باشد و این روند تا مساوی شدن مقدار Q با K ادامه خواهد یافت. تا این که لحظه برقراری تعادل فرارسیده و $Q = K$ گردد.

تست (۷): براساس واکنش در حالت تعادل $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2(g), K = 0.25 \text{ mol. L}^{-1}$ ، اگر در یک ظرف ۵ لیتری سربسته، مقدار ۴ مول از هر یک از این سه گاز را در دمای ثابت با هم مخلوط کنیم، کدام مورد، پیش خواهد آمد؟

(۱) بر مقدار PCl_5 در ظرف افزوده شده و از مقدار PCl_3 و Cl_2 ، کاسته می‌شود.

(۲) به دلیل برابر بودن K و Q ، و برقرار شدن حالت تعادل، تغییری در غلظت مواد روی نمی‌دهد.

(۳) چون خارج قسمت واکنش از ثابت تعادل بزرگ‌تر است، واکنش در جهت رفت پیشرفت می‌کند.

(۴) چون خارج قسمت واکنش از ثابت تعادل کوچک‌تر است، واکنش در جهت برگشت پیشرفت می‌کند.

توجه: (۱) خارج قسمت واکنش معیاری است برای تعیین جهت پیشرفت واکنش. (در مقایسه با K)

(۲) مقدار K میزان پیشرفت واکنش تعادلی را نشان می‌دهد.

نکته: ۲ مفهوم متفاوت:

(۱) «تعادل در سمت راست قرار دارد» یعنی در تعادل مقدار فرآورده‌ها، بیش‌تر از واکنش‌دهنده‌هاست.

(۲) «واکنش تعادلی در جهت راست پیشرفت می‌کند» یعنی $Q < K$ و تعادل برقرار نیست برای برقراری تعادل واکنش خودبه‌خود به سمت راست پیشرفت می‌کند.

عوامل مؤثر بر تعادل

مفهوم جابه‌جایی تعادل و اصل لوشاتلیه

اگر عاملی، تعادل را در جهت رفت یا در جهت برگشت پیش ببرد، به طوری که سرعت واکنش رفت یا برگشت تغییر کند، اصطلاحاً گفته می‌شود، تعادل به راست یا چپ جابه‌جا شده است.

در لحظه جابه‌جایی تعادل، سرعت یکی از واکنش‌های رفت یا برگشت از دیگری بیش‌تر شده که پس از چند لحظه، تعادل جدید برقرار شده و مجدداً سرعت واکنش‌های رفت و برگشت برابر می‌شود.

اصل لوشاتلیه: چنان‌چه عاملی موجب برهم زدن حالت تعادلی یک سامانه شود، سامانه در جهتی جابه‌جا می‌شود که با عامل مزاحم مقابله کرده، تا آن‌جا که امکان دارد اثر آن را برطرف کند. بدین ترتیب در سامانه یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود.

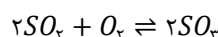
مطابق اصل لوشاتلیه، چنان‌چه تغییری بر یک تعادل اعمال شود، تعادل تا حد امکان سعی بر رفع تغییر می‌کند.

عوامل مؤثر بر تعادل

در جدول زیر عوامل مؤثر بر تعادل و عکس‌العمل تعادل در جهت مقابله نمودن با عامل مزاحم ارایه شده است:

عامل مزاحم	تغییر اعمال شده بر تعادل	عکس‌العمل سامانه تعادلی
تغییر غلظت یک ماده	افزایش غلظت یک ماده در تعادل	جابه‌جایی تعادل در جهت مصرف این ماده
	کاهش غلظت یک ماده در تعادل	جابه‌جایی تعادل در جهت تولید و جبران آن ماده
تغییر فشار (تغییر حجم)	افزایش فشار (کاهش حجم) سیستم	جابه‌جایی تعادل در جهت تولید تعداد مول کم‌تر گازی
	کاهش فشار (افزایش حجم) سیستم	جابه‌جایی تعادل در جهت تولید تعداد مول بیش‌تر گازی
تغییر دما	افزایش دمای سیستم (گرم کردن سامانه)	جابه‌جایی تعادل در جهت گرماگیر بودن (در جهت مصرف گرمای اضافی)
	کاهش دمای سیستم (سرد کردن سامانه)	جابه‌جایی تعادل در جهت گرماده بودن (در جهت جبران گرمای کاهش یافته)

مثالی از اثر تغییر غلظت بر تعادل:



- پرسش: تعادل گازی مقابل در یک ظرف سربسته برقرار است:
- اگر مقداری گاز SO_2 را در دمای ثابت وارد ظرف واکنش کنیم:
- (آ) چه تغییری در تعادل به وجود می‌آید؟
- (ب) $[SO_3]$ و $[O_2]$ در تعادل جدید (پس از جابه‌جایی در تعادل قبلی) در مقایسه با تعادل قبلی، چگونه است؟
- (پ) $[SO_2]$ در تعادل جدید نسبت به تعادل قبلی چگونه است؟
- (ت) مقدار Q در لحظه وارد کردن گاز SO_2 چه تغییری می‌کند؟ پس از آن، چگونه تغییر می‌کند؟
- پاسخ: ✓

(آ) تعادل در جهت رفت جابه‌جا می‌شود.

ب) $[SO_3]$ و $[O_2]$ در تعادل، به ترتیب، بیش تر و کم تر از تعادل قبلی می باشند.

پ) $[SO_2]$ در تعادل جدید بیش تر است.

ت) مقدار Q در لحظه وارد کردن SO_2 ، کم تر می شود و سپس، با جابه جایی تعادل در جهت رفت، به تدریج افزایش می یابد.

مثالی از اثر تغییر فشار بر تعادل :

• پرسش : تعادل گازی $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ در یک ظرف ۲ لیتری برقرار است. اگر در دمای ثابت، حجم سیستم را به یک لیتر کاهش دهیم :

آ) تعادل در چه جهتی جابه جا می شود؟

ب) در لحظه کاهش حجم، مقدار Q چه تغییری می کند؟ پس از آن، Q چگونه تغییر می کند؟

پ) غلظت هر یک از دو گاز در تعادل جدید نسبت به تعادل قبلی چگونه است؟

ت) مقدار هر یک از دو گاز در تعادل جدید نسبت به تعادل قبلی چگونه است؟

✓ پاسخ :

آ) تعادل در جهت رفت جابه جا می شود.

ب) در لحظه کاهش حجم، Q کم تر می شود. پس از آن، جابه جایی تعادل در جهت رفت، Q به تدریج کم تر می شود.

پ) در تعادل جدید، غلظت هر دو گاز نسبت به قبل، بیش تر شده است.

ت) در تعادل جدید، مقدار گاز N_2O_4 بیش تر از قبل و مقدار گاز NO_2 ، کم تر از قبل است.

مثالی از اثر تغییر دما بر تعادل :

• پرسش : تعادل گازی $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ برقرار است. اگر دمای سیستم را افزایش دهیم :

آ) تعادل در چه جهتی جابه جا می شود؟

ب) در تعادل جدید، غلظت هر یک از دو گاز نسبت به تعادل قبلی چگونه است؟

پ) در تعادل جدید، ثابت تعادل نسبت به تعادل قبلی چگونه است؟

ت) در تعادل جدید، مخلوط گازی نسبت به تعادل قبلی، پررنگ تر است یا کم رنگ تر؟

✓ پاسخ :

آ) تعادل در جهت برگشت جابه جا می شود.

ب) $[N_2O_4]$ کم تر شده و $[NO_2]$ بیش تر می شود.

پ) ثابت تعادل کم تر شده است.

ت) پررنگ تر.

• اثر کاتالیزگر بر تعادل : استفاده از کاتالیزگر بر تعادل هایی مؤثر است که هنوز به تعادل نرسیده اند.

✓ کاتالیزگر با افزایش سرعت واکنش های رفت و برگشت، زمان رسیدن به تعادل را کوتاه تر می کند.

✓ کاتالیزگر بر سیستم های تعادلی که در حالت تعادل قرار دارند، بی تأثیر است.

نکته : کاتالیزگر، تغییر غلظت و تغییر فشار (حجم)، هیچ تأثیری بر مقدار ثابت تعادل (K) ندارند.

نکته : ثابت تعادل (K) فقط با تغییر دما، تغییر می کند.

توشه ای برای موفقیت

تأثیر دما بر مقدار K تعادل

واکنش های تعادلی، یا گرماگیر هستند یا گرماده، که تأثیر دما بر مقدار K هر یک به صورت زیر است :

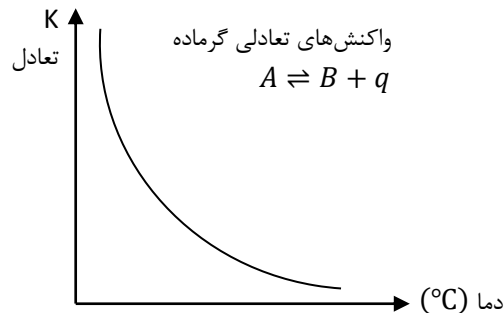
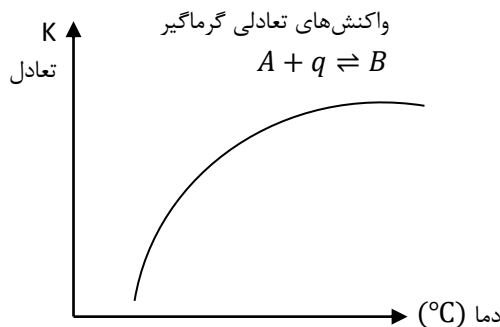
• در واکنش های گرماگیر، افزایش دما باعث جابه جایی تعادل در جهت رفت (گرماگیر بودن) می شود که نتیجه آن افزایش غلظت فراورده ها و

کاهش غلظت واکنش دهنده هاست. و چون مقدار عددی K با غلظت فراورده ها رابطه مستقیم دارد، پس افزایش دما باعث افزایش مقدار K می شود.

• در واکنش های گرماده، افزایش دما باعث جابه جایی تعادل در جهت مصرف دما، یعنی به سمت چپ تعادل شده و از غلظت فراورده ها و مقدار

عددی K تعادل، کاسته می شود.

✓ رابطه تغییر دما بر مقدار عددی K تعادل در واکنش های تعادلی گرماده و گرماگیر در نمودارهای زیر مشخص شده است :

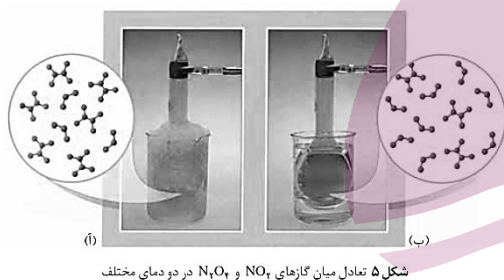


بررسی عوامل مختلف بر تعادل $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

- (آ) سنگ آهک و آهک بیش‌تر شوند: چون جامد هستند غلظت ثابت است و تعادل جابه‌جا نمی‌شود. اگر $[\text{CO}_2]$ بیش‌تر شود واکنش به سمت چپ رفته مقدار آهک کم‌تر و مقدار سنگ آهک بیش‌تر می‌شود ولی غلظت این دو ثابت می‌ماند.
- (ب) اگر فشار افزایش یابد، واکنش به سمت چپ رفته تعداد مول گاز CO_2 کم می‌شود و مقدار CaCO_3 بالا می‌رود و مقدار CaO پایین می‌آید.
- (پ) ابتدا q را سمت چپ می‌گذاریم، اگر دما افزایش یابد واکنش به سمت راست رفته K بزرگ‌تر می‌شود.

نکات مهم اصل لوشاتلیه

(آ) اگر تعداد مول‌های گازی طرفین برابر باشد مثل $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ با تغییر حجم و فشار تعادل جابه‌جا نمی‌شود.



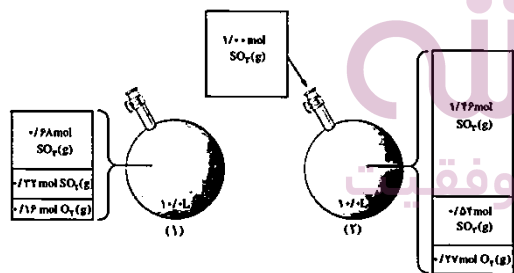
(ب) در تعادل گازی $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ بی‌رنگ قهوه‌ای

- اگر دما افزایش یابد مخلوط پررنگ‌تر و K بزرگ‌تر می‌شود.
- اگر دما کاهش یابد مخلوط کم‌رنگ‌تر و K کوچک‌تر می‌شود.

(پ) اگر غلظت یا فشار یا دما زیاد شود اصولاً سرعت رفت و برگشت زیاد می‌شود ولی باید ببینیم که واکنش به کدام سو رفته، سرعت آن طرف، بیش‌تر افزایش یافته‌است.

(ت) در تعادل $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(aq) + 4\text{Cl}^-(aq) \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-}(aq) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$ صورتی آبی

(ث) با توجه به شکل مقابل می‌توان گفت اگر ۱ مول به ۰/۶۸ مول SO_2 اولیه اضافه کنیم ۱/۶۸ مول نخواهیم داشت زیرا طبق اصل لوشاتلیه باید مقداری از آن مصرف شود و می‌بینیم ۱/۴۶ مول SO_2 در تعادل جدید داریم.



(ج) هر چه حجم کم‌تر شود فشار بیش‌تر می‌شود و غلظت همه گازها افزایش می‌یابد ولی چون واکنش به سمت مول گازی کم‌تر می‌رود، مقدار SO_2 افزایش و مقدار O_2 کاهش می‌یابد.

تست (۸): کدام مطلب در مورد واکنش تعادلی گازی: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ درست است؟

- (۱) با انتقال این تعادل به ظرف کوچک‌تر، تعادل به سمت NO_2 جابه‌جا می‌شود.
- (۲) با افزایش دما تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود.
- (۳) با کاهش فشار ثابت تعادل افزایش می‌یابد.
- (۴) با کاهش دما رنگ مخلوط تیره‌تر می‌شود.

کاتالیزگر در واکنش‌های تعادلی

(آ) E_a و E'_a را به یک اندازه کم می‌کند.

(ب) سرعت رفت و سرعت برگشت را به یک نسبت زیاد می‌کند.

(پ) ثابت سرعت رفت و ثابت سرعت برگشت را به یک نسبت تغییر می‌دهد و K تعادل تغییر نمی‌کند.

(ت) زمان فرا رسیدن به تعادل را کوتاه می‌کند.

(ث) در حضور کاتالیزگر غلظت‌های تعادلی هیچ فرقی نمی‌کنند.

تست (۹): اگر سیستم به حالت تعادل $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g), K = 1/69 \text{ mol. L}^{-1}$ ، که در یک ظرف سر بسته یک لیتری برقرار است، در دمای ثابت به یک ظرف نیم لیتری منتقل شود، کدام تغییر در آن روی خواهد داد؟
 (۱) تعادل در جهت رفت، جابه‌جا می‌شود. (۲) ثابت تعادل کوچک‌تر خواهد شد.
 (۳) مقدار PCl_5 افزایش خواهد یافت. (۴) تعادل جدیدی با ثابت K بزرگ‌تر به وجود خواهد آمد.

تست (۱۰): با توجه به واکنش تعادلی: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ، $(\Delta H = -92 \text{ kJ})$ ، افزایش دما سبب کدام تغییر در آن می‌شود؟
 (۱) جابه‌جا شدن تعادل در جهت تولید آمونیاک بیش‌تر (۳) کاهش سرعت واکنش رفت و برگشت
 (۲) افزایش سرعت واکنش در جهت رفت و کاهش آن در جهت برگشت (۴) جابه‌جا شدن تعادل در جهت برگشت

«شیمی و زندگی» 

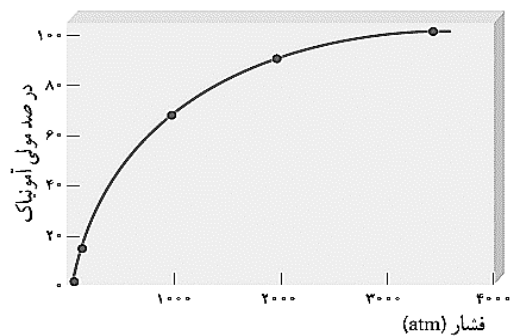
ماده	نکات و کاربردها
نیتروژن	(۱) یکی از عنصرهای سازنده و اصلی پروتئین‌ها، ویتامین‌ها و اسید نوکلئیک‌هاست. (۲) به شکل مولکول‌های دو اتمی ($N \equiv N$) و ناقطبی، ۷۸٪ حجم هوا را تشکیل می‌دهد. (۳) نیتروژن خالص با دمای جوش -196°C ، در مقیاس صنعتی از تقطیر جزء به جزء هوای مایع به دست می‌آید. (۴) نیتروژن مورد استفاده گیاهان به صورت نیترات از خاک جذب می‌شود (به صورت مستقیم از هوا برای گیاهان قابل جذب و استفاده نیست). (۵) نقش حلال را در هواکره دارد. (۶) فعالیت شیمیایی و واکنش پذیری بسیار کمی دارد.
آمونیاک	(۱) پرکاربردترین ترکیب نیتروژن دار است که نسبت به دیگر ترکیب های آن، در مقیاس مولی بسیار بزرگی در صنعت تولید می‌شود. (۲) فرآورده‌های شیمیایی از جمله سولفوریک اسید، آمونیاک، نیتروژن، آهک و اتیلن، بالاترین تولید را در جهان دارند.

نکته: درصد مولی آمونیاک مصرفی در صنعت:

- تهیه‌ی کودهایی شیمیایی و تزریق مستقیم به حالت مایع به خاک کشاورزی (۸۰ درصد)
- تهیه‌ی پلاستیک‌ها و الیاف (۱۰ درصد)
- تهیه‌ی مواد منفجره (۵ درصد)
- صنایع دیگر (۵ درصد).

«فرآیند هابر» 

(۱) گازهای نیتروژن و هیدروژن در مخزنی پرفشار و با دمایی معین با یکدیگر مخلوط می‌شوند و آمونیاک تولید می‌کنند. (۲) نیتروژن و هیدروژن به طور کامل مصرف نمی‌شود و طبق معادله‌ی زیر به تعادل می‌رسند: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + q \quad \Delta H = -92 \text{ KJ. mol}^{-1}$ (۳) در این فرآیند، آنتالپی عامل مساعد و آنتروپی عامل نامساعد می‌باشد. برای همین این فرآیند برگشت پذیر و تعادلی است. (۴) تمامی فرآورده‌ها و واکنش‌دهنده‌ها در حالت گاز هستند، از این‌رو یک تعادل همگن به شمار می‌آید. (۵) با توجه به کتاب شیمی سوم دبیرستان، فرآیند هابر، فرآیندی دو مرحله‌ای است و مطابق زیر انجام می‌گیرد: $\begin{cases} N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2H_4(g) \\ N_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g) \end{cases}$ (۶) نیتروژن این فرایند از تقطیر هوای مایع و گاز هیدروژن آن از گاز طبیعی به دست می‌آید. (۷) این فرآیند در دمای اتاق ثابت تعادل بزرگی دارد ولی به علت انرژی فعال سازی بسیار زیاد این واکنش، سرعت واکنش در دمای اتاق بسیار کم بوده به طوری‌که هرگز به تعادل نمی‌رسد. حتی ایجاد جرقه هم این دو گاز را وادار به واکنش نمی‌کند. (۸) این واکنش از لحاظ ترمودینامیکی مساعد است ولی از نظر سینتیکی کنترل می‌شود.	په‌ونگی فرآیند و ویژگی‌های آن
--	---

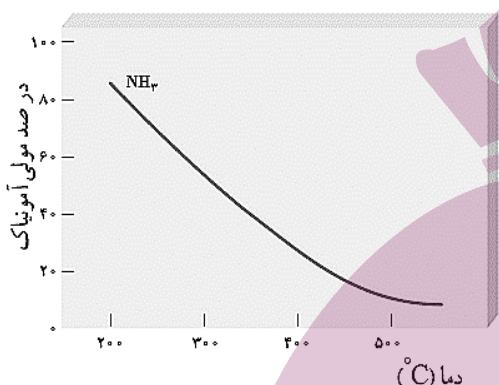


(۱) به علت نابرابر بودن مول‌های گازی در دو طرف واکنش، تغییر فشار می‌تواند سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را تغییر دهد.

(۲) افزایش فشار سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت را افزایش می‌دهد ولی سرعت واکنش رفت را بیش‌تر افزایش می‌دهد و تعادل به سمت راست جابه‌جا شده و تولید آمونیاک بالا می‌رود.

(۳) در صنعت، آمونیاک را در فشار ۲۰۰ اتمسفر تهیه می‌کنند تا درصد مولی آمونیاک در مخلوط تعادلی افزایش یابد.

اثر فشار بر جابه‌جایی این تعادل



(۱) به علت گرماده بودن واکنش، کاهش دما واکنش را در جهت تولید آمونیاک بیش‌تر و افزایش درصد مولی آمونیاک در مخلوط، جابه‌جا می‌کند.

(۲) در این فرآیند کاهش دما باعث افزایش مقدار عددی K و افزایش پیشرفت واکنش می‌شود (مطلوب). اما باعث کاهش سرعت واکنش‌های رفت و برگشت می‌شود (نامطلوب). تولید آمونیاک در دمای پایین به علت آهستگی بیش از حد برای برقراری تعادل واکنش، در عمل غیرممکن است. بنابراین این واکنش را در دمای بالا (حدود ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌دهند تا بر سرعت واکنش افزوده شود.

اثر دما بر جابه‌جایی این تعادل

دما (°C)	$K (mol^{-2} \cdot L^2)$
۲۵	$6/0 \times 10^5$
۲۰۰	$0/65$
۳۰۰	$0/011$
۴۰۰	$6/2 \times 10^{-4}$
۵۰۰	$7/4 \times 10^{-5}$

(۳) روش محاسبه درصد مولی در مخلوط تعادلی:

$$100 \times \frac{\text{تعداد مول } NH_3}{\text{تعداد کل مول‌های مخلوط}} = \text{درصد مولی } NH_3 \text{ در مخلوط تعادلی}$$

(۱) انواعی از باکتری‌های موجود در خاک می‌توانند آمونیاک و کودهای آمونیوم‌دار را به نیترات تبدیل کنند.

(۲) هیدرازین ها موادی پرانرژی هستند، به طوری که در موشک های سفینه آپولو که نخستین بار در سطح کره‌ی ماه فرود آمدند، مخلوط N_2O_4 و متیل هیدرازین به عنوان سوخت استفاده شد.

(۳) فریتس هابر شیمی‌دان مشهور آلمانی و همکارش کارل بوش، برای تلاش در تهیه‌ی آمونیاک از گازهای نیتروژن و هیدروژن جایزه‌ی نوبل دریافت کردند.

(۴) فرآیند هابر نمونه‌ی تاریخی جالبی از تأثیر پیچیده‌ی شیمی بر زندگی ماست. هر چند تولید آمونیاک باعث طولانی‌تر شدن جنگ جهانی اول گردید، اما به دنبال آن کودهای شیمیایی و بازدهی غلات افزایش یافت.

(۵) کاتالیزگر ثابت سرعت رفت و برگشت را به یک نسبت افزایش می‌دهد. از این‌رو ثابت تعادل تغییر نمی‌کند.

(۶) ساخت تجهیزات لازم برای تولید آمونیاک به روش هابر مدیون کارل بوش است. او مهندسی تجهیزات تولید آمونیاک را افزایش داد. بنابراین گاهی این فرایند، فرایند هابر – بوش نامیده می‌شود.

نکات پراکنده متن کتاب
درس در این قسمت
(صفحه‌ی ۵۳ تا ۵۷)

در فرایند هابر، برای تولید آمونیاک بیش تر در زمان کوتاه تر، از روش های زیر استفاده می شود :

(۱) افزایش بیش از حد دما، عمر مفید دستگاه ها را کاهش می دهد. بنابراین برای بالا بردن سرعت واکنش، دما را بیش تر از ۵۵۰ درجه نمی برند. همچنین از کاتالیزگر Fe برای تولید سریع تر و ارزان تر آمونیاک استفاده می کنند.

(۲) افزایش بیش از حد فشار هم به دستگاه ها آسیب می رساند. بنابراین فشار را تا ۲۰۰ اتمسفر افزایش می دهند، هم چنین برای افزایش پیشرفت واکنش، گاز آمونیاک را به مایع تبدیل کرده و آن را خارج می کنند. با این کار تعادل به سمت کامل شدن پیش می رود.

توجه: برای افزایش بازده واکنش که شامل سرعت و پیشرفت واکنش است موارد زیر انجام می شود:

(۱) افزایش دما و افزایش کاتالیزگر ← برای افزایش سرعت

(۲) افزایش فشار و خروج NH_3 از سامانه ← برای افزایش پیشرفت

در جدول زیر اثر تغییرات دما بر فرایند هابر نشان داده شده است :

تغییرات دما	اثر مثبت تغییرات دما	اثر منفی تغییرات دما
افزایش دما	افزایش سرعت رسیدن به حالت تعادل	پیشرفت اندک تعادل در جهت تولید آمونیاک بیش تر
کاهش دما	پیشرفت تعادل در جهت تولید آمونیاک بیش تر	کاهش سرعت رسیدن به تعادل

نکته: آزمایش ها نشان می دهند که در دمای ۵۵۰ درجه ی سانتی گراد در حضور کاتالیزگر آهن و فشار ۲۰۰ اتمسفر، تنها ۲۸ درصد مخلوط تعادلی را آمونیاک تشکیل داده و ۷۲ درصد باقی مانده مربوط به گازهای N_2 و H_2 می باشد.

تست (۱۱): با توجه به داده های جدول زیر، که به تعادل گازی: $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ ، مربوط است، کدام مطلب درست است؟

دما (°C)	$K (mol^{-2} \cdot L^2)$	درصد مولی NH_3 در مخلوط تعادلی		
		۱۰۰ atm	۱۰ atm	۱۰۰۰ atm
۲۰۹	۶۵۰	۵۱	۸۲	۹۸
۴۶۷	۰/۵	۴	۲۵	۸۰
۷۵۸	۰/۰۱۴	۰/۵	۵	۱۳

(۱) مجموع انرژی پیوندی فراورده ها از مجموع انرژی های پیوندی واکنش دهنده ها بیش تر است.

(۲) سطح انرژی پیچیده فعال، به سطح انرژی فراورده نزدیک تر و ΔH واکنش مثبت است.

(۳) در دمای ثابت، با افزایش فشار، ثابت تعادل و درصد مولی آمونیاک افزایش می یابد.

(۴) در فشار ثابت، با افزایش دما، ثابت تعادل و درصد مولی آمونیاک به یک نسبت کاهش می یابد.

تست (۱۲): واکنش تعادلی گازی $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ در ظرف یک لیتری برقرار است. کدام تغییر زیر مقدار NH_3 را افزایش می دهد؟

(۱) کاهش دما

(۲) کاهش غلظت H_2

(۳) انتقال گازها به ظرف ۲ لیتری

(۴) مایع کردن آمونیاک

تست (۱۳): کدام عبارت نادرست است ؟

(۱) نیتروژن مورد نیاز در فرایند هابر از تقطیر هوای مایع و هیدروژن مورد نیاز را از واکنش تولید گاز آب به دست می آورند.

(۲) واکنش تجزیه ی NH_4HS یک تعادل شیمیایی ناهمگن دو فازی است.

(۳) غلظت یک ماده ی جامد یا مایع خالص از تقسیم جرم مولی ماده بر چگالی آن به دست می آید.

(۴) در واکنش $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ در دمای ثابت، همواره مقدار فشار تعادلی $CO_2(g)$ یکسان خواهد بود.

تست (۱۴): با توجه به تعادل $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ و $\Delta H = -92 kJ$ ، می توان دریافت که این تعادل بر اثر ... مقداری نیتروژن در جهت برگشت و با ... فشار در جهت رفت و با ... دما، ثابت تعادل ... می یابد.

(۱) افزایش - افزایش - کاهش - افزایش

(۲) حذف - کاهش - افزایش - کاهش

(۳) افزایش - کاهش - افزایش - کاهش

(۴) حذف - افزایش - کاهش - افزایش

تعاریف مهم مربوط به بخش ۲ شیمی پیش دانشگاهی

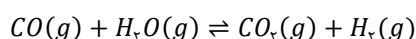


تعادلی است که فرمول شیمیایی موادی که در لحظه تعادل، با سرعت مساوی به هم تبدیل می‌شوند، یکسان است و تنها از نظر حالت فیزیکی و فاز با یکدیگر تفاوت دارند. مثال :	تعادل فیزیکی
در این نوع تعادل، نوع موادی که تعادل میان آن‌ها برقرار است، متفاوت است. مثال:	تعادل شیمیایی
در این نوع تعادل، همه مواد موجود در سامانه تعادلی (واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها) در یک فاز قرار دارند. مثال :	تعادل شیمیایی همگن
در این نوع تعادل، مواد (واکنش‌دهنده و فراورده) موجود در سامانه تعادلی حداقل در دو فاز قرار دارند. مثال : تعادل شیمیایی ناهمگن ۳ فازی تعادل فیزیکی ناهمگن دو فازی	تعادل فیزیکی یا شیمیایی ناهمگن
سولفوریک اسید (H_2SO_4) را در صنعت از SO_3 به دست می‌آورند. برای تولید SO_3 از اثر گاز اکسیژن بر گوگرد دی‌اکسید در مجاورت کاتالیزگر V_2O_5 استفاده می‌شود.	روش مجاورت در فرایند صنعتی تولید سولفوریک اسید
مطابق این اصل، اگر تغییری بر سیستم تعادلی تحمیل شود، تعادل با جابه‌جا شدن در جهت رفت یا برگشت، اثر آن تغییر را تا حد امکان جبران خواهد کرد.	اصول لوشاتلیه
این فرایند به منظور تولید ارزان تر و سریع آمونیاک مورد استفاده قرار می‌گیرد.	فرایند هابر

پاسخ تشریحی تست‌های داخل جزوه

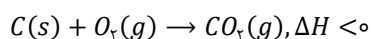


۱. گزینه «۱»



در این تعادل، همه واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها هم فازند. پس تعادل برقرار شده یک تعادل همگن محسوب می‌شود.

۲. گزینه «۱»



این واکنش گرماده است (عامل آنتالپی مساعد است) و با افزایش آنتروپی نیز همراه است، زیرا با ثابت بودن تعداد مول گاز، ماده جامد از بین رفته است (عامل آنتروپی هم مساعد است).
واکنشی که هر دو عامل آنتالپی و آنتروپی در آن مساعد باشد، برگشت‌ناپذیر است.

واکنش‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر :

◀ افزایش تعداد مول گاز و کاهش تعداد مول جامد، مهم‌ترین علایم افزایش آنتروپی هستند.

◀ واکنش برگشت‌ناپذیر : واکنشی است که هر دو عامل آنتالپی و آنتروپی در آن، مساعد است :

$$(\Delta S > 0 \text{ و } \Delta H < 0)$$

◀ واکنش برگشت‌ناپذیر در هر دمایی یک واکنش خودبه‌خودی است و واکنش برگشت آن، در هیچ دمایی خودبه‌خودی نبوده و در واقع، قابل انجام نیست.

◀ واکنش برگشت‌پذیر : واکنشی که یکی از دو عامل نتالپی و آنتروپی در آن، مساعد و عامل دیگر نامساعد است.

در واکنش‌های برگشت‌پذیر، $\Delta S > 0$ و $\Delta H > 0$ یا $\Delta S < 0$ و $\Delta H < 0$ است.

◀ واکنش‌های برگشت‌پذیر دارای $\Delta S > 0$ و $\Delta H > 0$ در دماهای بالا و واکنش‌های برگشت‌پذیر دارای $\Delta S < 0$ و $\Delta H < 0$ در دماهای پایین می‌توانند خودبه‌خودی باشند.

۳. گزینه «۳»

- در آغاز واکنش، سرعت واکنش رفت، در مقایسه با لحظات بعدی، بیش‌ترین مقدار است و با پیشرفت واکنش، از سرعت واکنش رفت کاسته می‌شود.

- سرعت واکنش برگشت در آغاز، صفر است و با پیشرفت واکنش، سرعت واکنش برگشت، بیش‌تر می‌شود تا این که در لحظه برقراری تعادل، سرعت واکنش رفت با برگشت، مساوی می‌شود.

۴. گزینه «۴»

در مورد واکنشی که گفته می‌شود تعادل آن در راست قرار دارد، K باید عدد نسبتاً بزرگی باشد، اما نه خیلی بزرگ. مثل $K = 810$ که در گزینه «۴» ارائه شده است.

۵. گزینه «۲» با توجه به این که تعداد مول‌های گازی دو طرف تعادل با هم برابر است، حجم ظرف در رابطه‌ی ثابت تعادل ساده می‌شود و جدول را برحسب مول طراحی می‌کنیم.

با توجه به این که در حالت تعادل، مقدار گاز C برابر 0.2 مول است داریم :

	A	$+$	$2B$	$\rightleftharpoons$	$2C$	$+$	D	
مول اولیه	n		0.4		.		.	
تغییر مولی	-x		$-2x$		$+2x$		$+x$	
مول تعادلی	$n-x$		$0.4-2x$		$2x$		x	
	$2x = 0.2 \rightarrow x = 0.1 \text{ mol}$							

حالا می‌توانیم رابطه‌ی ثابت تعادل K را نوشته و n را محاسبه کنیم:

$$L = \frac{(n_D)(n_C)^2}{(n_A)(n_B)^2} \rightarrow 10 = \frac{x \times (2x)^2}{(n-x) \times (0.4-2x)^2} \rightarrow 10 = \frac{\frac{1}{10} \times \left(\frac{2}{10}\right)^2}{\left(n - \frac{1}{10}\right) \times \left(\frac{2}{10}\right)^2} \rightarrow n = 0.11 \text{ mol}$$

۶. گزینه «۱»

غلظت هر یک از سه گاز در لحظه مورد نظر برابر است با :

$$[PCl_5] = [PCl_3] = [Cl_2] = \frac{n_{\text{mol}}}{V_L} = 0.18 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{0.18 \times 0.18}{0.18} = 0.18 \text{ و } K = 0.25 \Rightarrow Q < K$$

پس از واکنش در جهت برگشت پیشرفت می‌کند تا مقدار Q، کوچک‌تر شده و به مقدار K برسد. به این ترتیب، بر مقدار PCl_5 در ظرف افزوده شده و از مقدار PCl_3 و Cl_2 کاسته می‌شود.

۷. گزینه «۴»

	$PCl_{5(g)}$	$\rightleftharpoons$	$PCl_{3(g)}$	$+$	$Cl_{2(g)}$	
مول اولیه	0.075		.		.	
تغییر مولی	-x		$+x$		$+x$	
مول تعادلی	$0.075-x$		x		x	

۲ مقدار اولیه PCl_5 مصرف شده، پس $\frac{1}{3}$ آن در تعادل وجود دارد.

$$0.075 - x = \frac{1}{3} \times \frac{.}{.075} \rightarrow x = \frac{.}{.5} \rightarrow [PCl_5] = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}, [PCl_3] = [Cl_2] = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$$

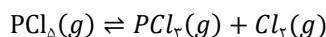
$$\rightarrow K = \frac{0.05 \times 0.05}{0.025} = \frac{25 \times 10^{-6}}{25 \times 10^{-4}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

۸. گزینه «۲»

بررسی گزینه‌ها :

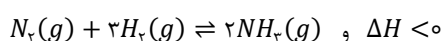
- (۱) با انتقال به ظرف کوچک‌تر ، تعادل به سمت تعداد مول‌های گازی کمتر (N_2O_4) جابه‌جا می‌شود.
- (۲) با توجه به این که این تعادل گرماده است، ($q + N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$) با افزایش دما، تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود.
- (۳) با افزایش یا کاهش فشار، ثابت تعادل هیچ تغییری نمی‌کند.
- (۴) با کاهش دما، تعادل به سمت راست حرکت می‌کند و مخلوط کم‌رنگ‌تر می‌شود. حتماً می‌دانید که گاز N_2O_4 بی‌رنگ و گاز NO_2 قهوه‌ای رنگ است.

۹. گزینه «۳»



با کاهش حجم سامانه، فشار افزایش می‌یابد و تعادل در جهت کاهش تعداد مول‌های گاز یعنی در جهت برگشت، جابه‌جا می‌شود، به این ترتیب، مقدار PCl_5 بیش‌تر می‌شود.

۱۰. گزینه «۴»

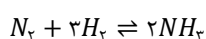


افزایش دما موجب جابه‌جایی تعادل در جهت برگشت می‌شود. دو دلیل به ظاهر متفاوت برای این موضوع قابل طرح است :

دلیل اول - با افزایش دادن دما، مطابق اصل لوشاتلیه ، تعادل برای مقابله با بالا رفتن دمای سامانه، در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود تا با جذب گرما، دما را تا حدی پایین‌تر آورد.

دلیل دوم (و علمی‌تر) - با افزایش دما، رسیدن به آنتروپی بیش‌تر، برای ماده مهم‌تر می‌شود و در نتیجه، تعادل در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود تا با افزایش تعداد مول گاز در سامانه، آنتروپی سامانه بیش‌تر شود.

۱۱. گزینه «۱»

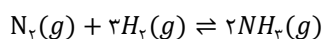


$$\Delta H < 0$$

$$\Delta H = \left(\text{مجموع انرژی پیوندی فراورده‌ها} \right) - \left(\text{مجموع انرژی پیوندی واکنش دهنده‌ها} \right) < 0$$

مجموع انرژی پیوندی فراورده‌ها < مجموع انرژی پیوندی واکنش دهنده‌ها $\Rightarrow$

۱۲. گزینه «۴»



با مایع کردن آمونیاک و خارج شدن آن از سامانه گازی در حال تعادل، مطابق اصل لوشاتلیه، تعادل جهت رفت جابه‌جا شده و NH_3 بیش‌تری پدید می‌آید.

۱۳. گزینه «۴» با حذف N_2 تعادل در جهت تولید N_2 (سمت چپ) جابه‌جا می‌شود (برگشت) و با افزایش فشار، تعادل به سمت مول‌های گازی کمتر (NH_3) جابه‌جا می‌شود (رفت) و با کاهش دما تعادل به سمت جبران گرما یعنی سمت راست جابه‌جا شده و بدین ترتیب غلظت NH_3 زیاد می‌شود یعنی صورت کسر K افزایش یافته و بنابراین K افزایش می‌یابد.

۱۴. گزینه «۳» غلظت یک ماده‌ی جامد یا مایع خالص از تقسیم چگالی ماده بر جرم مولی آن به‌دست می‌آید.

در نظر داشته‌باشید که تجزیه‌ی NH_4HS به صورت $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$ صورت می‌گیرد که ناهمگن و دو فازی است. در واکنش ذکرشده در گزینه‌ی ۴، ثابت تعادل برابر $K=[CO_2]$ است، پس در صورتی که دما تغییر نکند همواره مقدار K ثابت و فشار تعادلی CO_2 نیز یکسان خواهد بود.