ثابت تعادل :

در سامانه تعادلی ، در دمای ثابت ، غلظت تعادلی گونه‌های موجود در محلول ثابت می‌ماند. زیرا سرعت تولید هر گونه با سرعت مصرف آن برابر است. از این رو چنین سامانه‌ای را می‌توان با کمیتی به نام ثابت تعادل توصیف کرد که در آن ، تنها غلظت تعادلی گونه‌های شرکت کننده در واکنش در دمای معین وارد می‌شود.

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

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

↓

ثابت تعادل

مقدار ثابت تعادل (K) در دمای ثابت برای هر تعادل ثابت است و به مقدار آغازی واکنش دهنده‌ها بستگی ندارد.

$$HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

$$K = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

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

دامنه تغییرات K ⇐ $0 < K < \infty$

Scanned by CamScanner

- هرچه مقدار عددی ثابت تعادل (K) بزرگ‌تر باشد نشان دهنده آن است که در حالت تعادل، بیشتر حاصل ضرب غلظت فراورده‌ها به حاصل ضرب غلظت واکنش دهنده‌ها بزرگتر است

یعنی در این حالت: تمایل واکنش دهنده‌ها برای تبدیل شدن به فراورده زیاد است.

تمایل واکنش برای انجام در جهت رفت، زیاد است.

- کوچک بودن مقدار عددی ثابت تعادل، نشان می‌دهد که بیشتر حاصل‌ضرب غلظت فراورده‌ها به حاصل‌ضرب غلظت واکنش دهنده‌ها کم‌تر است یعنی در این حالت: تمایل واکنش دهنده‌ها برای تبدیل شدن به فراورده‌ها کم است.

تمایل واکنش برای انجام آن در جهت رفت کم است.

سوال: $K_1 = 4/8 \times 10^{-6}$ و $K_2 = 11/4 \times 10^{2}$

کدام ثابت تعادل نشان دهنده پیشرفت واکنش در جهت رفت است؟ [مناسب‌تر است]

K_2 ← زیرا هرچه مقدار عددی K بزرگ‌تر باشد شرایط پیشرفت واکنش در جهت رفت مناسب‌تر است.

- تنها عاملی که می‌تواند ثابت تعادل را تغییر دهد دما است.

- غلظت مواد جامد و) و مایع خالص (با عددی ثابت است و از نوشتن آن‌ها در رابطه ثابت تعادل (K) خودداری می‌کنیم.

$$Cl_2(g) + 2KBr(aq) \rightleftharpoons 2KCl(aq) + Br_2(l)$$

مایع ← غلظت نوشته نمی‌شود

$$K = \frac{[KCl]^2}{[Cl_2] \cdot [KBr]^2}$$

Scanned by CamScanner

- در رابطه ثابت تعادل، فقط غلظت مواد (aq) و (g) نوشته می‌شود.

برای محاسبه ثابت تعادل (K) برای هریک از تعادل‌های زیر بنویسید:

$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)} \qquad K = \frac{1}{[CO_2]}$$

$$Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)} \qquad K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

- ثابت تعادل و یکا

یکای ثابت تعادل را در واکنش زیر به دست آورید:

$$2NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

$$K = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} \Rightarrow \frac{(mol.L^{-1})(mol.L^{-1})^3}{(mol.L^{-1})^2} = (mol.L^{-1})^2 = mol^2.L^{-2}$$

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(mol.L^{-1})^2}{(mol.L^{-1})(mol.L^{-1})} = \text{یکا ندارد}$$

فرمول به دست آوردن یکای ثابت تعادل:

$$K_{\text{یکای}} = (mol.L^{-1})^{(n_2 - n_1)}$$

n_1: مجموع تعداد مول‌های g و aq در واکنش دهنده‌ها (سمت چپ تعادل)

n_2: مجموع تعداد مول‌های g و aq در فراورده‌ها (سمت راست تعادل)

Scanned by CamScanner

اگر در واکنش $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ در یک ظرف دربسته انجام شود و غلظت تعادلی $N_2O_4(g)$ و $NO_2(g)$ به ترتیب ۱٫۲۵ و ۰٫۱۵ مول بر لیتر باشد، مقدار عددی ثابت تعادل چه‌قدر است؟

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.15)^2}{1.25} = 0.12$$

اگر در یک سامانه تعادلی به حجم ۱٫۵ L، به ترتیب ۰٫۱، ۰٫۱۹، ۰٫۱۵ مول از هر یک از گازهای SO_2، SO_3 و O_2 وجود داشته باشد، در این شرایط ثابت تعادل واکنش زیر چه‌قدر است؟

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

$$[SO_2] = \frac{0.1}{0.5} = 0.2 \ mol.L^{-1} \qquad [O_2] = \frac{0.05}{0.5} = 0.1 \ mol.L^{-1}$$

$$[SO_3] = \frac{0.19}{0.5} = 1.8 \ mol.L^{-1}$$

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(1.8)^2}{(0.2)^2 \times (0.1)} = 810$$

اگر در یک ظرف دربسته ۲ لیتری، ۲ مول گاز N_2O_4 را مطابق واکنش زیر در دمای ۶۰۰ °C به تعادل برسانیم و سپس از برقراری تعادل، مقدار ۰٫۸ مول NO_2 در ظرف واکنش وجود داشته باشد، ثابت تعادل واکنش در دمای ۶۰۰ °C کدام است؟

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

$$[N_2O_4]_{\text{اولیه}} = \frac{2 \ mol}{2 \ L} = 1 \ mol.L^{-1}$$

$$[NO_2]_{\text{غلظت تعادلی}} = \frac{n(NO_2)}{V} = \frac{0.8 \ mol}{2 \ L} = 0.4$$

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$		
غلظت اولیه	1	0
تغییر غلظت	$-x$	$+2x$
غلظت تعادلی	$1-x$	$2x$

$$2x = 0.4 \Rightarrow x = 0.2$$

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)} \Rightarrow \frac{(2 \times 0.2)^2}{1-0.2} = 0.2$$

Scanned by CamScanner

- اگر در واکنش تعادلی $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(g)}$ ، $K = 2,25$ در دمای ثابت، ۲ مول از هریک از واکنش دهنده‌ها وارد ظرف ۵ لیتری شوند، درصد پیشرفت (بازده درصدی) واکنش در هنگام تعادل کدام است؟

$$[A] = [B] = \frac{n}{V} \Rightarrow \frac{2}{5} \Rightarrow 0,4 \ mol.L^{-1}$$

	$A_{(g)}$	$+ B_{(g)}$	$\rightleftharpoons 2C_{(g)}$
غلظت اولیه	۰/۴	۰/۴	۰
تغییر غلظت	$-x$	$-x$	$+2x$
غلظت تعادلی	$0,4-x$	$0,4-x$	$2x$

$$K = \frac{[C]^2}{[A][B]} \Rightarrow$$

$$2,25 = \frac{(2x)^2}{(0,4-x)^2} \Rightarrow 1,5 = \frac{2x}{0,4-x} \Rightarrow$$

$$x = 0,24$$

$$[A]_{\text{تعادلی}} = [B]_{\text{تعادلی}} = 0,4 - 0,24 = 0,16 \ mol.L^{-1}$$

مقدار اولیه A = ۲ mol

$$\frac{n}{V} = M$$

مقدار A در لحظه تعادل $= 5L \times \frac{0,16 \ mol \ A}{1L} = 0,8 \ mol \ A$

درصد پیشرفت واکنش یا بازده درصدی ✓ $= \frac{\text{مقدار مصرف شده یک واکنش دهنده}}{\text{مقدار اولیه همان واکنش دهنده}} \times 100 = \frac{0,8}{2} \times 100 = 40\%$

✓ بازده درصدی $= \frac{\text{مقدار عملی}}{\text{مقدار نظری}} \times 100$

Scanned by CamScanner

ثابت یونش اسیدی (K_a)

برای هر واکنش تعادلی یک ثابت تعادل وجود دارد که ویژه همان واکنش بوده و فقط تابع دما است.

ثابت تعادل برای اسیدها به ثابت یونش اسید معروف است و با K_a نمایش داده می‌شود.

ثابت یونش یک اسید، برابر حاصل‌ضرب غلظت تعادلی یون‌های موجود در محلول را به غلظت تعادلی آن اسید نشان می‌دهد.

$$HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

ثابت یونش بیانی از میزان پیشرفت فرایند یونش تا رسیدن به تعادل است.

هرچه ثابت یونش اسیدی در دمای معین بیشتر باشد، آن اسید بیشتر یونیده شده و غلظت یون‌های موجود در محلول آن بیشتر است

⇓

هرچه K_a یک اسید بزرگ‌تر ⟸ درجه یونش اسید بیشتر ⟸ اسید قوی‌تر.

مقایسه قدرت اسیدی

اسید ضعیف $HF > HNO_2 > HCOOH > CH_3COOH > H_2CO_3 > HCN$

اسیدهای قوی در اثر حل شدن در آب، تقریبا به طور کامل یونیده می‌شوند در نتیجه ثابت یونش اسیدهای قوی بسیار بزرگ یا بی‌نهایت است.

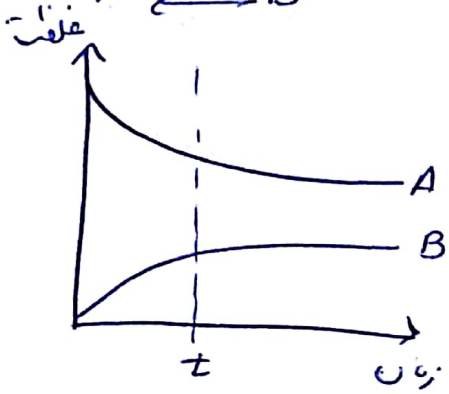
$HI > HBr > HCl > H_2SO_4 > HNO_3$

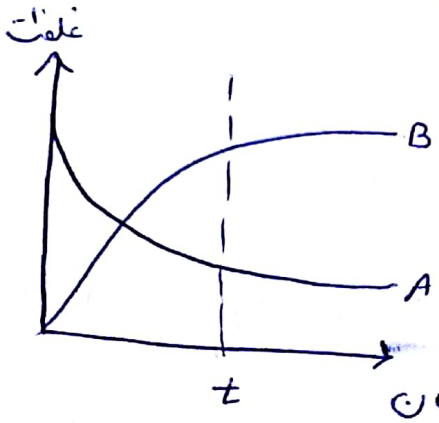
مقایسه قدرت اسیدی قوی

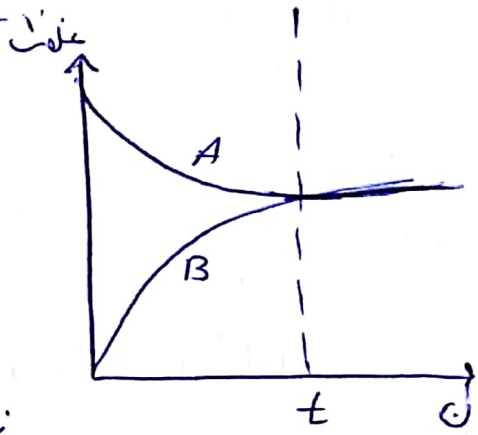
Scanned by CamScanner

نمودار غلظت - زمان برای یونش اسیدها:

$A \rightleftharpoons B$

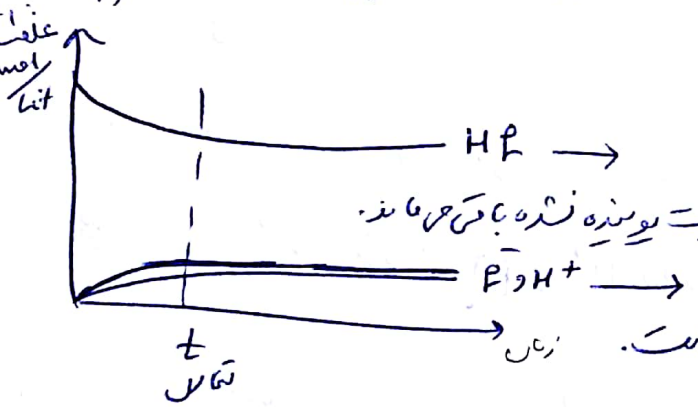






$HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$

نمودار غلظت زمان واکنش روبرو؟



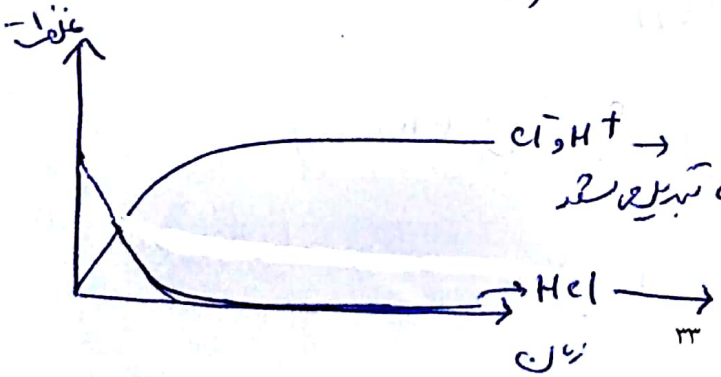
HF اسید ضعیف است

غلظت تعادلی HF از غلظت های تعادلی H^+ و F^- بسیار بالاتر است زیرا HF یک اسید ضعیف است و بخش به صورت یونیده نشده باقی می ماند.

غلظت یون های حاصل از یونش اسید ضعیف بسیار کم است.

$HCl_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

نمودار غلظت - زمان واکنش روبرو؟



غلظت تعادلی H^+ و Cl^- تقریباً برابر غلظت اولیه HCl است

زیرا مکول های HCl تقریباً به طور کامل به یون های H^+ و Cl^- تبدیل می شود

غلظت تعادلی HCl تقریباً به صفر می رسد زیرا این اسید به طور کامل یونیده می شود

Scanned by CamScanner

سرعت واکنش فلزها با اسیدها

اسید + فلز ⟶ نمک + $H_2(g)$

$$2HCl + Mg(s) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

$$2H^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + H_2(g)$$

Cl^- در ۲ طرف معادله تکرار شده اند در نتیجه می توان آن ها را از ۲ طرف معادله حذف کرد و در نتیجه:

$$2H^+ + Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + H_2(g)$$

هر چه غلظت H^+ یون هیدرونیوم (H_3O^+) بیشتر باشد سرعت واکنش آن محلول اسیدی با فلز بیشتر خواهد بود.

[در واکنش اسیدها با فلزات کاتیون اصلی که به فلزات حمله می کند H^+ است.]

نتیجه: اسیدی که Ka بزرگتری دارد با سرعت و شدت بیشتری با فلزات واکنش می دهد، چون بیشتر یونیده می شود و فراوان بیشتری H^+ تولید می کند در نتیجه غلظت H^+ بیشتر شده و سرعت واکنش نیز بیشتر می شود.

H^+ ← عامل اصلی حمله به فلزها

در نتیجه گاز H_2 نیز با سرعت بیشتری تولید می شود.

1) $Mg_{(s)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow MgCl_2 + H_2(g)$

2) $Mg(s) + 2CH_3COOH(aq) \longrightarrow Mg(CH_3COO)_{2(aq)} + H_2(g)$

سرعت تولید گاز H_2 ⇒ محلول (۲) > محلول (۱) ⇒ غلظت یون هیدرونیوم: محلول (۲) > محلول (۱)

سرعت واکنش ⇒ محلول (۲) > محلول (۱) ⇒ مقایسه قدرت اسیدی

⇓

محلول (۲) > محلول (۱)

Scanned by CamScanner

باران اسیدی: شامل HNO_3 و H_2SO_4 است در حالیکه باران معمولی دارای H_2CO_3 است.

۱- باران معمولی (طبیعی): $PH < 7$ ، $PH = 5.4$ ،

$$H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$$

۲) خودروها، مراکز صنعتی که با سوخت‌های فسیلی کار می‌کنند باعث ورود مقادیر زیادی آلاینده‌های SO_2 و NO و NO_2 می‌شوند با آب باران واکنش می‌دهند فراورده‌های اسیدنیتریک و سولفوریک اسید هستند که باعث اسیدی شدن باران شده ← باران اسیدی.

این اسیدها نسبت به H_2CO_3 قوی‌تر بوده و K_a بزرگتری دارند در نتیجه H_3O^+ بیشتری تولید می‌کنند و علاوه بالای این یون‌ها اثرات مخرب بر محیط زیست دارند.

مسائل

اگر در محلولی از اسید ضعیف HA در دمای اتاق تعادلی بین هیدروسیم و اسید ضعیف برقرار باشد 0.005 و 0.1 مول بر لیتر باشد، ثابت یونش HA در دمای اتاق کدام است؟

$$HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \xrightarrow{[H^+]=[A^-]} K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{(0.005)^2}{0.1} = 2.5 \times 10^{-4}$$

Scanned by CamScanner

K_a : ثابت یونش اسید

M : غلظت مولی اولیه اسید

α : درصد یونش اسید

$$K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha}$$

اگر α کمتر از ۰/۰۵ و ثابت یونش اسید کوچکتر از 10^{-4} باشد می‌توان از فرمول زیر استفاده کرد:

$$K_a = M\alpha^2$$

- اگر درصد یونش استیک اسید در محلول ۰/۰۲ مولار آن برابر ۳ باشد، ثابت یونش اسید کدام است؟

$$\%\alpha = 3 \longrightarrow \alpha = 0.03$$

$$K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha < 0.05 \quad K_a = M\alpha^2 = 0.02(0.03)^2 = 1.8\times10^{-5}$$

- حدا قل درصد یونش اسید ضعیف HX در محلول ۰/۰۲ مولار آن برابر ۰/۲۵ باشد، ثابت یونش این اسید به تقریب کدام است؟

$$HX_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$$

$$K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0.02(0.25)^2}{1-0.25} \simeq 1.7\times10^{-3}$$

- اگر مقدار عددی ثابت یونش اسید ضعیف HA در محلول حاصل از انحلال ۴ گرم از آن در ۴ لیتر آب در دمای اتاق برابر ۰/۰۰۱ باشد، درصد یونش اسید در این محلول چند است؟ ($HA = 40\ g.mol^{-1}$)

$$K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow 0.001 = \frac{0.025\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 0.2 \simeq \%\alpha = 20\%$$

$$?mol\ HA = 4\ g\ HA \times \frac{1\ mol\ HA}{40\ g\ HA} = 0.1\ mol\ HA \qquad M = \frac{n}{V} = \frac{0.1\ mol}{4\ L} = 0.025\ mol.L^{-1}$$

Scanned by CamScanner