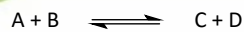


บทที่ 4 สมดุลเคมี (Chemical Equilibrium)

วัตถุประสงค์

1. ความแรงของไอออน (μ)
2. สัมประสิทธิ์แอคติวิตี (f_i)
3. ประจุของไอออนในโมเลกุล
4. สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

1



$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$



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

2

4.1 แอคติวิตี (Activity)

$$a_i = [i] f_i \quad \text{---} \star$$

เมื่อ a_i คือ ความเข้มข้นของไอออนที่มีความไว (activity)

f_i คือ สัมประสิทธิ์แอคติวิตี (activity coefficient)

$[i]$ คือ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (molar concentration)

3

การแตกตัวของสาร

1. KMnO_4 2. CuO 3. HNO_3 4. CdS 5. Ag_2S 6. KCl 7. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 8. MgCl_2 9. $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$

4

สมบัติของสัมประสิทธิ์แอคติวิตี

(Activity coefficient; f_i)

การหาสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน

$$\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2)$$

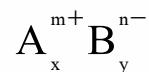
C_i คือความเข้มข้นเป็นโมลาร์ที่มีประจุเป็น Z_i

μ คือค่าความแรงของโมเลกุล

5

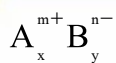
การหาความแรงของไอออนในโมเลกุล

สูตรโมเลกุล



$$\mu = \frac{C (Xm^2 + Yn^2)}{2}$$

6



1. $KMnO_4$

3. $LiCl$

2. CdO

4. $La_2(SO_4)_3$

ตัวอย่างที่ 4.1 จงหาค่าความแรงของไอออนในสารละลายผสมที่ประกอบด้วย $NaCl$ 1.02 M และ K_2SO_4 0.02 M

$$NaCl \quad \mu = \frac{C (Xm^2 + Yn^2)}{2}$$

$$\mu = \frac{1.02[(1 \times 1^2) + (1 \times 1^2)]}{2}$$

$$= \dots\dots\dots$$

8



K_2SO_4 $\mu = \frac{C (X_m^2 + Y_n^2)}{2}$

$\mu = \frac{0.02[(2 \times 1^2) + (1 \times 2^2)]}{2}$

$= \dots\dots\dots$




แบบทดสอบ

จงหาค่าความแรงของไอออนและสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออนต่อไปนี้

1. Tl_2S 0.20 M $\mu = \dots\dots\dots$: $f_i = \dots\dots\dots$
2. $AgBr$ 0.50 M $\mu = \dots\dots\dots$
3. $MgCl_2$ 0.85 M $\mu = \dots\dots\dots$
4. Al_2O_3 0.25 M $\mu = \dots\dots\dots$



10



1. $NaCl$ 0.50 M

$\mu = \frac{C (X_m^2 + Y_n^2)}{2}$

$= \frac{0.50[(1 \times 1^2) + (1 \times 1^2)]}{2}$

$= \dots\dots\dots$



11



สัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน :

Na^+, Cl^-

$\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$

$\log f_i = \frac{-0.512 (1^2) \sqrt{0.10}}{1 + \sqrt{0.10}}$

$\log f_i = \dots\dots\dots$

$f_i = 10^{\dots\dots\dots} = \dots\dots\dots$



12

สัมประสิทธิ์แอคติวิตีของไอออน :

$$SO_4^{2-} \quad \log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\log f_i = \frac{-0.512 (2^2) \sqrt{0.08}}{1 + \sqrt{0.08}}$$

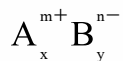
$$\log f_i = -0.45$$

$$f_i = 10^{-0.45} = 0.35$$

13

การหาสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของโมเลกุล

สูตรโมเลกุล



$$\log f (\pm) = \frac{-0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

ถ้าสารละลายเจือจางมาก ๆ

$$\log f (\pm) = -0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu}$$

14

$$AgI : \mu = 0.05 \quad \rightarrow \quad \log f_{\pm} = \frac{-0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

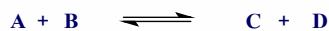
$$\log f_{\pm} = \frac{-0.512 (1)(1) \sqrt{0.05}}{1 + \sqrt{0.05}}$$

$$\log f_{\pm} = \dots\dots\dots$$

$$f_{\pm} = 10^{\dots\dots\dots} = \dots\dots\dots$$

15

4.3 ค่าคงที่ของสมดุล (Equilibrium constants)



$$K_{eq} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$

K_{eq} เป็นค่าคงที่สมดุลเทอร์โมไดนามิกส์
(thermodynamic equilibrium constant)

16



$$K_{eq} = \frac{f_C [C] f_D [D]}{f_A [A] f_B [B]} = \frac{f_C f_D [C] [D]}{f_A f_B [A] [B]}$$

$$\frac{f_A f_B}{f_C f_D} \cdot K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\frac{f_C f_D}{f_A f_B} \cdot K_{eq} = K_{prae} = K$$

$$\therefore K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$


17



สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

1. ผลของความเข้มข้น (effect of concentration)
2. ผลขององค์ประกอบต่างๆ ในสารละลาย (effect of composition of solution)
3. ผลของอุณหภูมิ (effect of temperature)



18



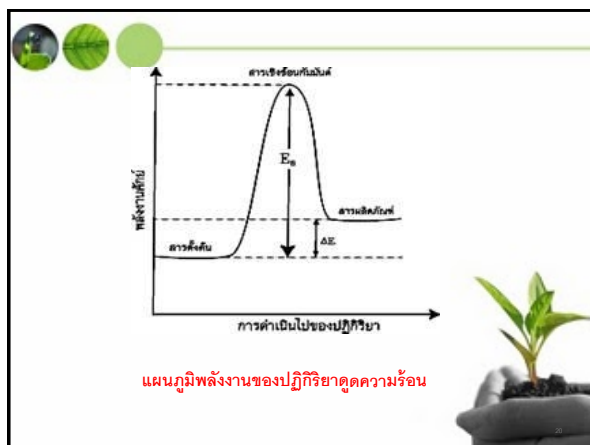
3. ผลของอุณหภูมิ (effect of temperature)

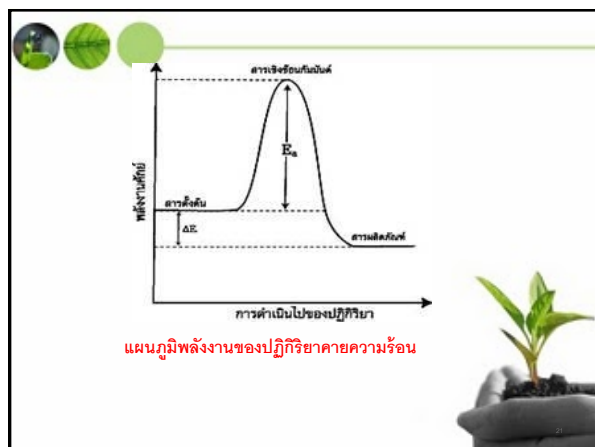
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

R คือค่าคงที่ของก๊าซเท่ากับ 0.001987 Kcal/°K mole



19





ตัวอย่างที่ 4.2 จากปฏิกิริยา $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO_2$ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ $1073^\circ K$ มีการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปีมาตรฐาน (ΔH°) เท่ากับ 40.9 Kcal/mole และมีค่าคงที่ของสมดุลเท่ากับ 5.61 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิ $1173^\circ K$ ($R = 0.001987 \text{ Kcal/}^\circ K \cdot \text{mole}$)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

22

$$\log \frac{K_2}{5.61} = \frac{-40.9 \text{ Kcal/mole}}{2.303 \times 0.001987 \text{ Kcal/}^\circ K \cdot \text{mole}} \left(\frac{1}{1173^\circ K} - \frac{1}{1073^\circ K} \right)$$

$$\log K_2 - 0.749 = -8.94 \times 10^3 (8.52 \times 10^{-4} - 9.32 \times 10^{-4})$$

$$= -8.94 \times 10^3 (-7.94 \times 10^{-5})$$

$$= 1.464$$

$$K_2 = 29.12$$

****** ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้น ค่า K_2 มากกว่า K_1 เพราะเป็นการเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบ

23

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

4. ผลของตัวทำละลาย (effect of solvent)

ตัวทำละลาย (Solvent)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric Constant)	ค่าคงที่ของการแตกตัว (Dissociation Constant)
น้ำ	78.5	2×10^{-5}
Methanol	24.3	5×10^{-11}
Ethanol	32.6	5×10^{-10}

24

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

5. ผลของความดัน (effect of pressure)

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

$$pV = nRT$$

number of moles divided by volume is concentration

constant at constant temperature

pressure

$$p = \frac{n}{V} \times RT$$

lower pressure

higher pressure

Both reactants are gases

One reactant is a solid

<http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/pressure.html>

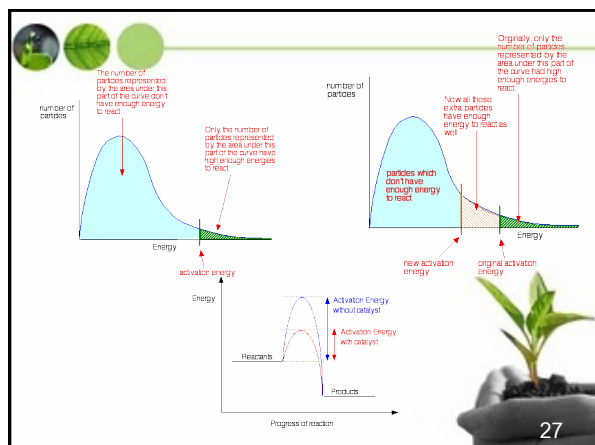
25

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

6. ปฏิกิริยาของตัวเร่ง (effect of catalyst)

reaction	catalyst
Decomposition of hydrogen peroxide	manganese(IV) oxide, MnO_2
Nitration of benzene	concentrated sulphuric acid
Manufacture of ammonia by the Haber Process	iron
Conversion of SO_2 into SO_3 during the Contact Process to make sulphuric acid	vanadium(V) oxide, V_2O_5
Hydrogenation of a C=C double bond	nickel

28



จบการบรรยาย

28