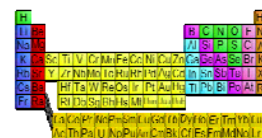
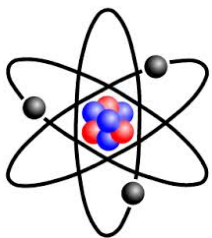
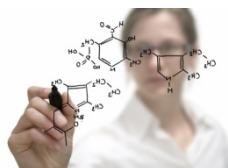
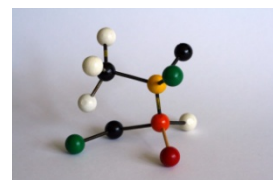




«تعادل شیمیائی»



مؤلف: مهندس شاهی



پیش گفتار

جزوه ای که در پیش رو دارید، بخشی از جزوات آموزشی مربوط به شیمی است. قبل از شروع به مطالعه این جزوه آشنایی خواننده با استوکیومتری و ترمودینامیک ضروری است. مبحث تعادل شیمیائی یکی از مباحث مهم در شیمی است که آشنائی با آن برای درک بهتر سیستم ها و فرآیندهای شیمیائی ضروری است. در کتاب های درسی، این مبحث در شیمی پیش دانشگاهی گنجانده شده است و بنابراین در مرحله دوم المپیاد شیمی از آن سوال مطرح می شود. علاوه براین، این مبحث از مباحث پیش نیاز درس شیمی تجزیه دوره تابستانه (مرحله سوم) المپیاد شیمی است و دانش آموزان بایستی قبل از شروع مطالعه شیمی تجزیه بر این مبحث تسلط لازم را پیدا کنند. در این جزوه سعی شده است که نه تنها کلیه مفاهیم علمی بنیادی در مورد تعادل شیمیائی به زبانی ساده و روان بیان شود، بلکه جزوه از بابت ارائه کلیه مطالب مورد نیاز دانش آموزان برای مبحث تعادل نیز جامع باشد. همچنین سعی شده است با ارائه مثالهای حل شده درک دانش آموز از موضوع شفاف تر شده و قدرت حل مسئله او افزایش یابد. دانش آموزانی که با مباحثی چون استوکیومتری و ترمودینامیک آشنائی مقدماتی دارند، بدون نیاز به ریاضیات سطح بالا می توانند بخشهای "مقدمه" تا "تعادل در واکنش و سینتیک شیمیائی" را به آسانی مطالعه کنند. اما مطالعه بخش "تعادل در واکنش و ترمودینامیک (پیشرفته)" بایستی به بعد از آشنائی با حساب دیفرانسیل و انتگرال موکول شود و از طرفی مطالعه آن برای مرحله دوم المپیاد شیمی مورد نیاز نیست و برای مرحله سوم المپیاد شیمی هم ضروری نیست. امید است این جزوه و جزوات دیگر برای دانش آموزان و دانشجویان علاقه مند به شیمی مفید واقع شود و به پیشرفت آنان در زمینه یادگیری علم شیمی کمک شایانی بنماید.

مهندس شاهی

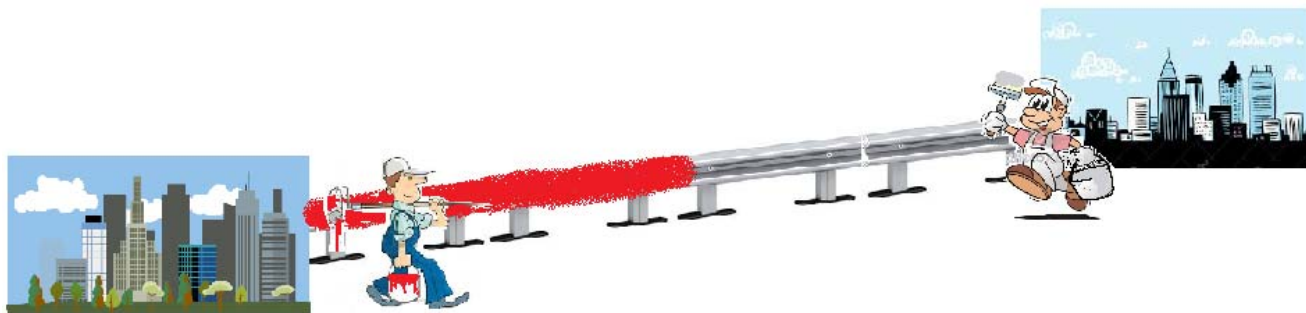
فهرست

شماره صفحه	عنوان
1	❖ مقدمه
3	❖ تبادل شیمیائی
11	❖ تبادل در واکنش و ترمودینامیک (مقدماتی)
19	❖ محاسبه غلظت های تعادلی
45	❖ اصل لوشاتلیه
51	❖ تبادل در واکنش و سینتیک شیمیائی
60	❖ تبادل در واکنش و ترمودینامیک (پیشرفته)
68	❖ تمرین
68	• تمرین تشریحی
71	• تمرین تستی (با کلید)

مقدمه

واژه تعادل به معنی حالتی از سکون (عدم تغییر) یا توازن بعلت برابری عمل نیروهای مخالف با هم است. در سیستمی که دو یا چند عامل متضاد با هم در حال رقابت با هم هستند و شرایط حاکم بر سیستم به گونه ای است که با پیشرفت نتیجه به نفع یک عامل، شرایط برای پیشرفت بیشتر نتیجه به نفع آن عامل دشوارتر می شود، در نهایت سیستم به تعادل یا به حالتی از توازن خواهد رسید که در آن نیروهای مخالف در حال رقابت با هم اثر همدیگر بر روی کمیت های بیان کننده یا توصیف کننده حالت سیستم را خنثی خواهند کرد و مقادیر آن کمیت ها مادامیکه تغییر یا عامل جدیدی به سیستم اعمال نشود، با گذشت زمان تغییر نخواهند کرد و ثابت خواهند ماند.

بعنوان مثال فرض کنید جاده ای بین شهر 1 و شهر 2 داریم که گاردریل این جاده به رنگ سرمه ای است. نقاشی در شهر 1 علاقه مند است که این گاردریل را با رنگ قرمز رنگ آمیزی کند. او سطل رنگ خود را از رنگ قرمز در شهر 1 پر می کند و به رنگ کردن گاردریل به رنگ قرمز از شهر 1 به سمت شهر 2 می پردازد. زمانیکه سطل رنگ او خالی شد، به شهر 1 باز می گردد و سطل رنگ خود را مجدداً پر می کند و سپس به جایی که در آن کار او نیمه تمام باقی مانده است، برمی گردد و به رنگ آمیزی خود ادامه می دهد. از طرفی نقاشی دیگر در شهر 2 با اینکار او مخالف است و علاقه مند است که گاردریل به رنگ سرمه ای باقی بماند. بهمین علت سطل رنگ خود را از رنگ سرمه ای در شهر 2 پر می کند و به برگرداندن قسمت های قرمز رنگ گاردریل از رنگ قرمز به رنگ سرمه ای از شهر 2 به سمت شهر 1 می پردازد. زمانیکه سطل رنگ او خالی شد او به شهر 2 باز می گردد و سطل رنگ خود را مجدداً پر می کند و سپس به جایی که در آن کار او نیمه تمام باقی مانده است، برمی گردد و به رنگ آمیزی خود ادامه می دهد. در این مثال ما دو عامل متضاد در حال رقابت با هم داریم که نتیجه عمل همدیگر را از بین می برند. نتیجه عمل نقاش 1 افزایش قسمت قرمز رنگ گاردریل است، در حالیکه نتیجه عمل نقاش 2 کاهش قسمت قرمز رنگ گاردریل است و این دو با هم متضاد هستند. از طرفی شرایط حاکم بر سیستم به گونه ای است که با پیشرفت نتیجه عمل یک عامل، شرایط برای پیشرفت نتیجه عمل آن عامل دشوارتر می شود. مثلاً با افزایش قسمت قرمز رنگ گاردریل بعلت افزایش مسافت بین شهر 1 و محل ادامه کار نقاش 1، نقاش 1 وقت بیشتری را برای پر کردن سطل رنگ خود خواهد کرد و در نتیجه وقت کمتری برای رنگ کردن گاردریل و به تبع آن سرعت پائین تری در افزایش قسمت قرمز رنگ گاردریل خواهد داشت. در حالیکه بعلت کاهش مسافت بین شهر 2 و محل ادامه کار نقاش 2، نقاش 2 وقت بیشتری برای رنگ کردن گاردریل و به تبع آن سرعت بالاتری در کاهش قسمت قرمز رنگ گاردریل خواهد داشت.



تحت این شرایط، در صورتی که سرعت نقاش 1 از سرعت نقاش 2 بالاتر باشد، به قسمت قرمز رنگ گاردریل افزوده می شود و این منجر به کاهش سرعت نقاش 1 و افزایش سرعت نقاش 2 می شود تا جایی که سرعت هر دو نقاش در نهایت با هم برابر

شوند. بطور بالعکس در صورتی که سرعت نقاش 2 از سرعت نقاش 1 بالاتر باشد، به قسمت سرمه ای رنگ گاردریل افزوده می شود و این منجر به کاهش سرعت نقاش 2 و افزایش سرعت نقاش 1 میشود تا جائیکه سرعت هر دو نقاش در نهایت با هم برابر شوند. بنابراین شرایط طوری است که با هر نقطه شروعی، سیستم به سمتی حرکت می کند که سرعت یا عمل عوامل در حال رقابت با هم به توازن برسد یا با همدیگر برابر شود. در صورت برابری سرعت ها، مقدار افزایش قسمت قرمز رنگ گاردریل توسط نقاش 1 دقیقاً با مقدار کاهش قسمت قرمز رنگ گاردریل توسط نقاش 2 خنثی می شود و مقدار قسمت قرمز رنگ گاردریل با گذشت زمان تغییر نمی کند و ثابت می ماند. به توازن رسیدن عمل نیروهای متضاد در حال رقابت با هم و عدم تغییر مقدار کمیت ها بیانگر رسیدن سیستم به تعادل است. مثالهای بسیاری در کلیه علوم با شرایط و قوانین حاکم بر سیستم مشابه مثال بالا می توان در نظر گرفت. در شیمی معمولاً تعادل ترمودینامیکی بین نقاط مختلف سیستم، بین فازهای مختلف سیستم یا بین سیستم و محیط بررسی می شود. برای برقراری تعادل ترمودینامیکی بایستی سه نوع تعادل: تعادل حرارتی، تعادل مکانیکی و تعادل مادی برقرار باشند.

برای برقراری تعادل حرارتی یا گرمایی بایستی با وجود امکان انتقال گرما، انتقال خالص گرما از یک نقطه به نقطه دیگر نداشته باشیم. تابع حالت T (دما) مشخص می کند که آیا تعادل گرمایی برقرار است یا نه. در صورتیکه T ها برابر باشند، تعادل گرمایی برقرار است، در غیر اینصورت گرما از نقطه یا نقاط با دمای بالاتر به نقطه یا نقاط با دمای پایین تر جابجا می شود یا جریان می یابد تا زمانیکه در نهایت T ها با هم برابر شوند. برای برقراری تعادل مکانیکی بایستی با وجود امکان جریان کار، جریان خالص کار از یک نقطه به نقطه دیگر نداشته باشیم. تابع حالت P (فشار) مشخص می کند که آیا تعادل مکانیکی برقرار است یا نه. در صورتیکه P ها برابر باشند، تعادل مکانیکی برقرار است، در غیر اینصورت کار از نقطه یا نقاط با فشار بالاتر به نقطه یا نقاط با فشار پائین تر جریان می یابد تا زمانیکه در نهایت P ها با هم برابر شوند. برای برقراری تعادل مادی بایستی با وجود امکان جریان ماده، انتقال خالص ماده از یک نقطه به نقطه دیگر یا از یک فرم به فرم دیگر نداشته باشیم. تابع حالت μ (پتانسیل شیمیائی) که در ادامه با آن آشنا خواهیم شد، مشخص می کند که آیا تعادل مادی برقرار است یا نه؟ در صورتی که μ ها برابر باشند، تعادل مادی برقرار است، در غیر اینصورت ماده از نقطه یا نقاط یا از فرم یا فرمها با μ بالاتر به نقطه یا نقاط یا فرم یا فرمها با μ پائین تر جریان می یابد تا زمانیکه در نهایت μ ها با هم برابر شوند. در این مبحث ما با تعادل مادی بیشتر آشنا خواهیم شد.

تبادل شیمیائی

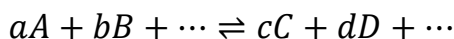
همانطور که قبلاً در بخش مقدمه اشاره شد، تعادل مادی یکی از انواع تعادل است که هنگام برقراری این تعادل با وجود امکان جریان ماده از یک شکل به شکل دیگر یا از یک فاز به فاز دیگر، انتقال خالص ماده وجود ندارد. برقراری تعادل مادی نیازمند برابری پتانسیل های شیمیائی (μ) است. در صورت برابر نبودن پتانسیل های شیمیائی، ماده از فرم یا فرمها یا از نقطه یا نقاط با μ بالاتر به نقطه یا نقاط یا فرم یا فرمها با μ پائین تر جریان می یابد. در برخی موارد جریان خالص ماده از فرم (ها) یا نقطه (ها) با μ بالاتر به فرم (ها) یا نقطه (ها) با μ پائین تر منجر به کاهش μ فرم (ها) یا نقطه (ها) با μ بالاتر و افزایش μ فرم (ها) یا نقطه (ها) با μ پائین تر میشود، بطوریکه در نهایت پتانسیل های شیمیائی تمام نقطه (ها) یا فرم (ها) با هم برابر می شوند و در نتیجه تعادل مادی برقرار میشود و جریان خالص ماده از یک فرم به فرم دیگر یا از یک نقطه به نقطه دیگر متوقف میشود. اما در برخی موارد دیگر، جریان خالص ماده منجر به تغییر پتانسیل های شیمیائی نمیشود و به تبع آن برابری پتانسیل های شیمیائی و برقراری تعادل مادی رخ نمیدهد. تحت این شرایط جریان خالص ماده تا زمانی که نقطه (ها) یا فرم (ها) با پتانسیل های شیمیائی بالاتر بطور کامل از بین رود، وجود خواهد داشت.

در مورد عوامل تاثیر گذار بر پتانسیل شیمیائی و نحوه تاثیر آنها بعداً در بخش تعادل شیمیائی و ترمودینامیک (پیشرفته) بحث خواهیم کرد. در اینجا به صورت خلاصه اشاره ای می کنیم. در مورد مواد محلول و گازها معمولاً با افزایش غلظت، پتانسیل شیمیائی ماده حل شونده یا جزء گازی شکل افزایش می یابد و با کاهش غلظت، پتانسیل شیمیائی کاهش می یابد. در مورد مواد جامد یا مایع خالص پتانسیل شیمیائی تحت تاثیر افزایش یا کاهش مقدار ماده جامد یا مایع خالص قرار نمی گیرد. بعنوان مثال برای بحث های بالا تبدیل مایع آب خالص به یخ خالص در فشار $1 atm$ و دمای دلخواه t و حل شدن ید جامد در آب را در دما و فشار $25^\circ C$ و $1 atm$ در نظر می گیریم. در مورد تبدیل مایع آب خالص به یخ خالص در فشار $1 atm$ و دمای دلخواه t بایستی این نکته را در نظر داشت که پتانسیل شیمیائی دو فاز موجود (فاز آب مایع خالص و فاز یخ خالص) تحت تاثیر جابجائی ماده بین دو فاز قرار نمی گیرد. بنابراین سه حالت پیش خواهد آمد: در صورتیکه پتانسیل شیمیائی آب مایع خالص بیشتر از یخ خالص باشد (این مطلب در دماهای کمتر از $0^\circ C$ در فشار $1 atm$ صادق است)، تمام آب مایع یخ نخواهد بست. در صورتیکه پتانسیل شیمیائی یخ خالص از آب مایع خالص بیشتر باشد (این مطلب در دماهای بزرگتر از $0^\circ C$ در فشار $1 atm$ صادق است)، تمام یخ آب خواهد شد. در صورتیکه پتانسیل شیمیائی آب مایع خالص و یخ خالص با هم برابر باشند (این مطلب در دمای برابر $0^\circ C$ در فشار $1 atm$ صادق است)، تعادل مادی برقرار است و جریان خالص ماده (آب) از یک فرم به فرم دیگر (از آب به یخ یا بالعکس) مادامیکه تغییری در سیستم (مثل دادن یا گرفتن گرما) اعمال نشود، نخواهیم داشت. در مورد حل شدن ید جامد در آب بایستی این نکته را در نظر داشت که پتانسیل شیمیائی ید جامد خالص تحت تاثیر مقدار ید قرار نمی گیرد، در حالیکه پتانسیل شیمیائی ید محلول در آب با افزایش غلظت ید حل شده افزایش می یابد. تحت این شرایط ید از فاز جامد به فاز محلول یا بالعکس جابجا میشود تا زمانی که پتانسیل شیمیائی ید در دو فاز با هم برابر شود و تعادل مادی برقرار شود. بعنوان مثال در صورتیکه مقداری ید جامد خالص در ظرف محتوی آب خالص مایع بریزیم، در ابتدا بعلت کمتر بودن پتانسیل شیمیائی ید در محلول از پتانسیل شیمیائی ید جامد، انتقال خالص ید از فاز جامد به فاز محلول یا همان حل شدن ید جامد در آب را خواهیم داشت. به علت حل شدن ید جامد و افزایش غلظت ید حل شده، پتانسیل شیمیائی ید حل شده افزایش خواهد یافت. در صورتیکه مقدار ید جامد اضافه شده کم بوده باشد، تمام ید جامد در آب حل خواهد شد، بدون آنکه پتانسیل شیمیائی ید حل شده به پتانسیل شیمیائی ید جامد برسد و محلول توانائی حل کردن مقدار ید جامد بیشتری همچنان خواهد داشت. در صورتیکه مقدار ید جامد اضافه شده زیاد بوده باشد،

مقداری از ید جامد در محلول حل خواهد شد، به طوریکه به علت افزایش غلظت ید حل شده و به تبع آن پتانسیل شیمیائی ید حل شده، پتانسیل شیمیائی ید حل شده به پتانسیل شیمیائی ید جامد برسد. تحت این شرایط پتانسیل شیمیائی ید در دو فاز جامد و حل شده (محلول) با هم برابر خواهند بود و انتقال خالص ید از فاز جامد به فاز محلول یا بالعکس متوقف خواهد شد و حتی با اضافه کردن ید جامد بیشتر شاهد حل شدن ید جامد در محلول نخواهیم بود. بنابراین غلظت ید در محلول اشباع ید در آب همان غلظتی است که منجر به تساوی پتانسیل های شیمیائی ید جامد و ید محلول و در نتیجه برقراری تعادل مادی می شود.

در اغلب واکنشها با مواد حل شده یا مواد گازی شکل سر و کار داریم. بنابراین در اغلب واکنشها تغییر غلظت ها نقش مهمی در مساوی شدن پتانسیل های شیمیائی و برقراری تعادل مادی دارد. در چنین واکنشهایی که تعادلی نامیده می شوند، مواد اولیه و محصولات بهم تبدیل می شوند و غلظت ها کم و زیاد می شوند تا زمانیکه غلظت ها به غلظت های تعادلی برسند. در غلظت های تعادلی، برابری پتانسیل های شیمیائی و برقراری تعادل مادی و در نتیجه عدم جابجائی خالص ماده و عدم تغییر غلظت ها را داریم.

واکنشهای شیمیائی را با فلش دو طرفه (\rightleftharpoons) بین مواد اولیه و محصولات نمایش می دهیم. در مقابل واکنشهای تعادلی، واکنشهای غیر تعادلی یا یکطرفه را داریم. در چنین واکنشهایی جابجایی ماده کمکی به برابری پتانسیل های شیمیائی مواد اولیه و محصولات نمی کند و در نهایت یکی از آنها از بین خواهد رفت و تنها یکی باقی خواهد ماند. از واکنشهای غیر تعادلی معمول می توان به واکنشهایی که تنها شامل مواد جامد یا مایع خالص به عنوان مواد اولیه و محصولات هستند، اشاره کرد. بعنوان مثال واکنش حل شدن ید جامد در آب یک واکنش تعادلی است، در حالیکه واکنش تبدیل یخ خالص به آب خالص یک واکنش تعادلی نیست. برای واکنشهای تعادلی، همانطور که بعداً در بخش "تعادل شیمیائی و ترمودینامیک (پیشرفته)" اثبات خواهیم نمود، غلظت های تعادلی در رابطه ای به نام رابطه ثابت تعادل صدق می کنند. برای واکنش تعادلی به فرم زیر:

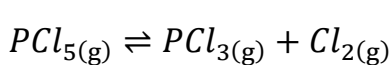


که حروف بزرگ بیانگر مواد و حروف کوچک بیانگر ضرایب استوکیومتری آنها هستند، رابطه ثابت تعادلی در حالت کلی به صورت زیر است:

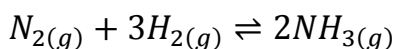
$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d \dots}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b \dots}$$

K در رابطه بالا یک عدد ثابت است که ثابت تعادل (*Equilibrium Constant*) نامیده میشود و تابعی از واکنش و دما است (بعداً به این موضوع بیشتر خواهیم پرداخت!). اندیس *eq* برای غلظت ها بیانگر تعادلی بودن آنهاست و اغلب اوقات برای سادگی نوشته نمی شوند. با توجه به رابطه ثابت تعادل می توان گفت که حاصلضرب غلظت های تعادلی محصولات به توان ضرایبشان بخش بر حاصلضرب غلظت های تعادلی مواد اولیه به توان ضرایبشان یک عدد ثابت به نام ثابت تعادل است که تنها به واکنش و دما ربط دارد و بنابراین مستقل از غلظت های مواد دخیل در واکنش بخصوص غلظت ها در شروع یا غلظت های اولیه است.

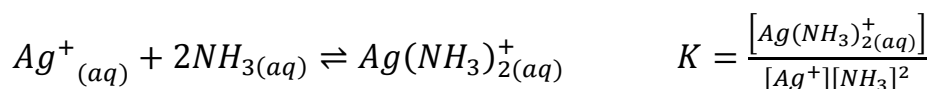
بعنوان مثال، واکنشهای زیر به همراه رابطه ثابت تعادل مربوطه شان را در نظر بگیرید:



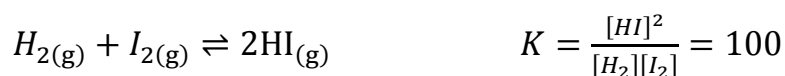
$$K = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$



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

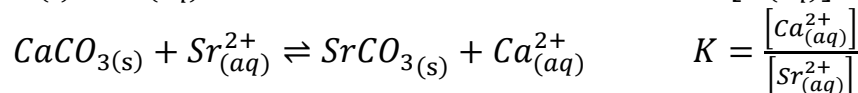
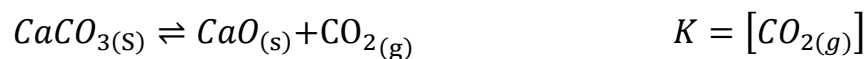


در صورتیکه غلظت‌ها در رابطه ثابت تعادل صدق کنند (بعبارتی با جایگذاری آنها در رابطه ثابت تعادل و با انجام به توان رساندن‌ها و ضرب و تقسیم‌های مربوطه عدد ثابت تعادل نتیجه شود)، غلظت‌ها غلظت‌های تعادلی هستند و واکنش تعادلی با همان غلظت‌ها در حالت تعادل قرار دارد. در صورتیکه غلظت‌ها در رابطه ثابت تعادل صدق نکنند، واکنش تعادلی به تعادل نرسیده و در تعادل قرار ندارد. برای برقراری تعادل بایستی بخاطر انجام واکنش غلظت‌ها باتوجه به واکنش و ضرایب استوکیومتری مربوطه کم و زیاد شوند تا زمانی که غلظت‌های جدید در رابطه ثابت تعادل صدق نمایند یا بعبارتی غلظت‌های تعادلی باشند. نحوه محاسبه غلظت‌های تعادلی را باتوجه به غلظت‌های اولیه و مقدار ثابت تعادل بعداً در بخش‌های "محاسبه غلظت‌های تعادلی" و "تعادل در واکنش و ترمودینامیک (مقدماتی)" خواهیم دید. بعنوان مثال واکنش تعادلی زیر را به همراه رابطه ثابت تعادل و مقدار ثابت تعادل داده شده در نظر بگیرید:

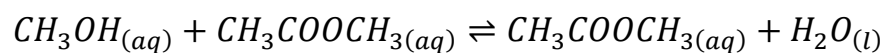


غلظت‌های $[I_2] = 1M$ ، $[H_2] = 1M$ و $[HI] = 10M$ یا غلظت‌های $[I_2] = 0.2M$ ، $[H_2] = 0.1M$ و $[HI] = 2M$ تعادلی هستند، در حالیکه غلظت‌های $[I_2] = 0.1M$ ، $[H_2] = 0.5M$ و $[HI] = 1M$ یا $[I_2] = 2M$ ، $[H_2] = 0.1M$ و $[HI] = 0.1M$ غیرتعادلی هستند (چرا؟!).

باتوجه به اینکه انجام واکنش و تغییر مقدار مواد اثری بر روی پتانسیل شیمیایی مواد جامد یا مایع خالص ندارد، غلظت‌های مواد جامد یا مایع خالص حاضر در واکنش در رابطه ثابت تعادل ظاهر نمی‌شود. این مطلب را بعداً در بخش "تعادل شیمیایی و ترمودینامیک (پیشرفته)" به صورت دقیق‌تری بحث خواهیم کرد. بنابراین روابط ثابت تعادل برای واکنش‌های تعادلی زیر به همان صورتی خواهند بود که نوشته شده است:



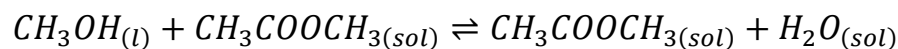
در مورد محلول‌های مایع نیز، از آنجائیکه معمولاً غلظت مواد حل‌شونده بسیار کمتر از غلظت حلال است و تغییرات غلظت حلال موقع انجام واکنش داخل محلول معمولاً قابل‌نظر کردن است، معمولاً می‌توان بصورت تقریبی حلال را یک مایع خالص فرض کرد و در نتیجه از آوردن غلظت حلال در روابط ثابت تعادل مربوطه چشم‌پوشید. بعنوان مثال برای واکنش زیر که در حلال آب صورت می‌گیرد:



رابطه ثابت تعادل بصورت زیر است:

$$K = \frac{[CH_3COOCH_3(aq)]}{[CH_3OH][CH_3COOH]}$$

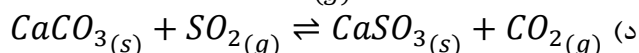
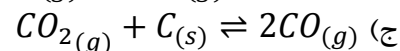
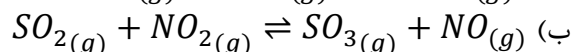
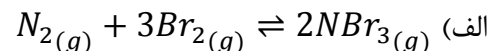
در حالیکه برای همان واکنش که در حلال متانول صورت می‌گیرد:



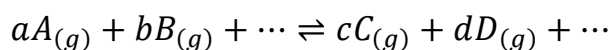
رابطه ثابت تعادل بصورت زیر است:

$$K = \frac{[CH_3COOCH_3(aq)][H_2O]}{[CH_3COOH]}$$

تمرین: رابطه ثابت تعادل (K) را برای هر یک از واکنشهای تعادلی زیر بنویسید.



باتوجه به اینکه برای مواد گازی شکل غلظت (مولاریته)، فشار، کسر مولی و تعداد مول باهم در ارتباطند، می توان برای واکنش ها در فاز گازی ثابت تعادل را علاوه برحسب غلظت ها برحسب کمیت های دیگر مثل فشار، کسر مولی و تعداد مول نیز تعریف نمود و انواع دیگری از ثابت تعادل را بدست آورد. بعنوان مثال برای واکنش تعادلی زیر در فاز گاز انواع ثابت تعادل زیر را می توانیم درنظر بگیریم:



$$\text{ثابت تعادل غلظتی} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$\text{ثابت تعادل فشاری} = K_p = \frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots}$$

$$\text{ثابت تعادل کسر مولی} = K_x = \frac{X_C^c X_D^d \dots}{X_A^a X_B^b \dots}$$

$$\text{ثابت تعادل مولی} = K_n = \frac{n_C^c n_D^d \dots}{n_A^a n_B^b \dots}$$

در روابط قبلی $[i]$ غلظت گونه i برحسب مولاریته، P_i ، X_i ، n_i به ترتیب فشار جزئی، کسر مولی و تعداد مول گونه i در مخلوط گازی شکل واکنش هستند.

در صورتیکه بتوانیم گازها را گاز کامل یا ایده آل درنظر بگیریم، روابط بین مولاریته، فشار جزئی، کسر مولی و تعداد مول به آسانی بدست خواهد آمد و می توانند برای تعیین رابطه K_c ، K_p ، K_x و K_n باهم می تواند بکار گرفته شوند. برای تعیین رابطه K_c و K_p به صورت زیر عمل می کنیم. ابتدا رابطه $[i]$ و P_i را با استفاده از رابطه گاز کامل به صورت زیر بدست می آوریم:

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow [i] = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \quad \text{یا} \quad P_i = [i] RT$$

سپس رابطه مولاریته و فشار جزئی هر گاز را در رابطه K_c یا K_p جایگذاری می کنیم تا یکی را برحسب دیگری بدست آوریم:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d \dots}{([A]RT)^a ([B]RT)^b \dots} = \frac{([C])^c ([D])^d \dots}{([A])^a ([B])^b \dots} (RT)^{(c+d+\dots)-(a+b+\dots)}$$

$$= K_C \times (RT)^{\Delta ng} \Rightarrow K_P = K_C \times (RT)^{\Delta ng} \text{ یا } K_C = K_P \times (RT)^{-\Delta ng}$$

در رابطه قبلی Δng بیانگر تغییر تعداد مولهای مواد گازی شکل در طول واکنش است یعنی:

$$\Delta ng = (c + d + \dots) - (a + b + \dots)$$

$$= \sum \text{شکل گازی اولیه مواد ضرایب} - \sum \text{شکل گازی محصولات ضرایب}$$

برای تعیین رابطه K_P و K_X به صورت زیر عمل می‌کنیم. ابتدا رابطه P_i و x_i را به صورت زیر در نظر می‌گیریم:

$$\frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t} = x_i \Rightarrow P_i = x_i P_t$$

که در رابطه بالا، P_t بیانگر فشار کل مخلوط گازی یا همان مجموع فشارهای جزئی اجزاء سازنده مخلوط گازی ($P_t = \sum P_i$) است. سپس رابطه P_i و x_i هرگونه را در رابطه K_P یا K_X جایگذاری می‌کنیم تا یکی را بر حسب دیگری بدست آوریم:

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots} = \frac{(x_C P_t)^c (x_D P_t)^d \dots}{(x_A P_t)^a (x_B P_t)^b \dots} = \frac{X_C^c X_D^d \dots}{X_A^a X_B^b \dots} \times P_t^{(c+d+\dots)-(a+b+\dots)} = K_X \times P_t^{\Delta ng}$$

$$\Rightarrow K_P = K_X \times P_t^{\Delta ng} \text{ یا } K_X = K_P \times P_t^{-\Delta ng}$$

با در دست داشتن رابطه K_P با K_X و رابطه K_P با K_C می‌توان رابطه K_X با K_C را به صورت زیر بدست آورد:

$$K_C = K_X \times \left(\frac{P_t}{RT}\right)^{\Delta ng} \text{ یا } K_X = K_C \times \left(\frac{RT}{P_t}\right)^{\Delta ng}$$

برای تعیین رابطه K_X و K_n به صورت زیر عمل می‌کنیم. ابتدا رابطه n_i و x_i را به صورت زیر در نظر می‌گیریم:

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \text{ یا } n_i = x_i n_t$$

که در رابطه بالا، n_t بیانگر تعداد مول کل یا همان مجموع تعداد مولهای اجزاء سازنده مخلوط گازی ($n_t = \sum n_i$) است. سپس رابطه n_i و x_i هر گاز را در رابطه K_X یا K_n جایگذاری می‌کنیم تا یکی را بر حسب دیگری بدست آوریم:

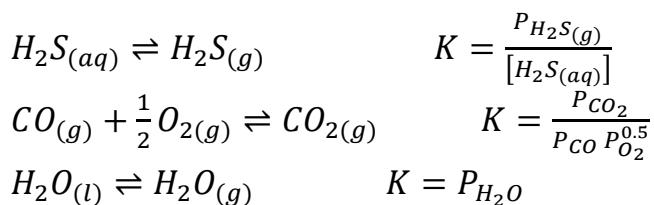
$$K_n = \frac{n_C^c n_D^d \dots}{n_A^a n_B^b \dots} = \frac{(x_C n_t)^c (x_D n_t)^d \dots}{(x_A n_t)^a (x_B n_t)^b \dots} = \frac{X_C^c X_D^d \dots}{X_A^a X_B^b \dots} \times n_t^{(c+d+\dots)-(a+b+\dots)} = K_X \times n_t^{\Delta ng}$$

$$\Rightarrow K_n = K_X \times n_t^{\Delta ng} \text{ یا } K_X = K_n \times n_t^{-\Delta ng}$$

حال سؤال این خواهد بود که بین چهار ثابت تعادل معرفی شده یعنی K_P ، K_C ، K_X و K_n کدامیک بایستی در نظر گرفته

شود؟ یک جواب می‌تواند بدین صورت باشد که بسته به شرایط مسئله در نظر گرفتن یکی از این چهار ثابت تعادل معمولاً مسئله را آسانتر و با حجم محاسبات کمتر حل می‌کند (مثلاً غلظت‌های تعادلی یا شرایط نهایی سیستم یا خواسته‌های سؤال را راحت تر نتیجه می‌دهد)، اما همواره می‌توان از این چهار ثابت تعادل به موازات هم و یا از یکی از آنها بجای سه تای دیگر استفاده نمود، به شرط آنکه تبدیلات $[i]$ ، P_i ، x_i و n_i بهم را در ذهن داشت.

در نهایت بایستی ذکر شد که ثابت تعادلی که برای مواد گازی شکل، فشار جزئی را به جای مولاریته، کسر مولی یا تعداد مول در نظر می‌گیرد، در ارتباط مستقیم با کمیت‌های ترمودینامیک مثل ΔG° یا پتانسیل‌های شیمیائی مواد دخیل در واکنش است. این مطلب را بعداً در بخش "تعادل شیمیایی و ترمودینامیک (پیشرفته)" خواهیم دید. بنابراین در نظر گرفتن فشار جزئی مواد گازی شکل حاضر در واکنش تعادلی در رابطه ثابت تعادل بهتر از در نظر گرفتن مولاریته یا تعداد مول آنهاست. بعنوان مثال روابط ثابت تعادل برای واکنشهای زیر بهتر است به همان صورتی که نوشته شده است، در نظر گرفته شوند (گرچه صورتهای دیگر نیز کاملاً قابل قبولند):



باتوجه به بحث ارائه شده می‌توان حدس زد که K_P بر K_C یا K_X و K_n ارجحیت دارد. بهر حال استفاده از دیگر ثابت تعادل‌های تعریف شده برای واکنش‌ها در فاز گاز بخصوص K_C متداول است.

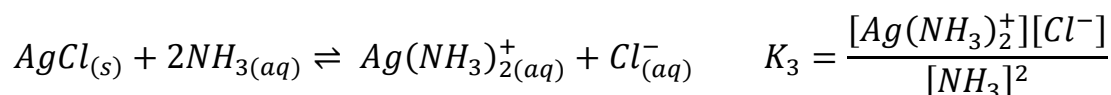
برای واکنش‌ها در فاز گاز، K_P و K_C تنها تابعی از دما و واکنش هستند، درحالی‌که باتوجه به روابط بدست آمده برای K_X و K_n برحسب K_P یا K_C می‌توان نتیجه‌گیری نمود که K_X علاوه بر دما و واکنش به فشار کل مخلوط گازی نیز وابسته است و همچنین K_n علاوه بر دما و واکنش به حجم کل مخلوط گازی نیز وابسته است. مورد اخیر با ترکیب رابطه K_n برحسب K_X با رابطه K_X برحسب K_C قابل حصول است:

$$K_n = K_X \times n_t^{\Delta ng} = K_C \times \left(\frac{RT}{P_t}\right)^{\Delta ng} \times n_t^{\Delta ng} = K_C \times \left(\frac{n_t RT}{P_t}\right)^{\Delta ng} \Rightarrow K_n = K_C \times V_t^{\Delta ng}$$

با تعادل شیمیائی و تعریف ثابت تعادل برای واکنش‌های تعادلی آشنا شدیم. حال برخی خصوصیات یا ویژگی‌های مشترک واکنش‌های تعادلی را بررسی می‌نمائیم.

مهمترین ویژگی مشترک واکنش‌های تعادلی تمایل خود بخودی سیستم برای رسیدن به تعادل یا حالتی از توازن است که در آن نیروهای مخالف در حال رقابت باهم اثر همدیگر را خشی می‌کنند. این مطلب از این نکته ناشی می‌شود که شرایط حاکم بر سیستم به گونه‌ای است که با پیشرفت نتیجه به نفع یک عامل، شرایط برای پیشرفت بیشتر نتیجه به نفع آن عامل سخت‌تر می‌شود. عوامل رقابت کننده باهم می‌توانند واکنش‌های رفت و برگشت در نظر گرفته شوند. در واکنش رفت تبدیل مواد اولیه به محصولات را داریم، درحالی‌که در واکنش برگشت عکس این مطلب صادق است و طی واکنش برگشت تبدیل محصولات به مواد اولیه را داریم. در صورت پیشرفت نتیجه به نفع واکنش رفت (یا برگشت) شرایط برای پیشرفت بیشتر نتیجه برای واکنش رفت (یا برگشت) سخت‌تر می‌شود درحالی‌که برای عامل رقیب یعنی واکنش برگشت (یا رفت) شرایط مساعدتر می‌شود. این مطلب را هم از نقطه نظر ترمودینامیکی و هم از نقطه نظر سینتیکی (سرعت) می‌توان توجیه نمود. از نقطه نظر ترمودینامیکی، با پیشرفت واکنش رفت (یا برگشت) غلظت مواد اولیه (یا محصولات) کاهش می‌یابد و از طرفی غلظت محصولات (یا مواد اولیه) افزایش می‌یابد. نتیجه این تغییر غلظت‌ها کاهش پتانسیل شیمیائی مواد اولیه (یا محصولات) و افزایش پتانسیل شیمیائی محصولات (یا مواد اولیه) است، بنابراین از نقطه نظر ترمودینامیکی و پتانسیل‌های شیمیائی تبدیل مواد اولیه (یا محصولات) به محصولات (یا مواد اولیه) نامطلوب‌تر می‌شود و پیشرفت بیشتر واکنش رفت (یا برگشت) سخت‌تر می‌شود. از نقطه نظر سینتیکی (سرعت) با پیشرفت واکنش رفت (یا برگشت) غلظت مواد واکنش دهنده برای آن واکنش (غلظت مواد اولیه برای واکنش رفت و غلظت محصولات برای واکنش برگشت) کاهش می‌یابد که این منجر به کاهش سرعت واکنش رفت (یا برگشت) و در نتیجه سخت‌تر شدن پیشرفت واکنش رفت (یا برگشت) می‌شود (دقت داشته باشید که سرعت هر واکنش با غلظت مواد واکنش دهنده آن واکنش رابطه مستقیم دارد). نقطه نظر سینتیکی برای تعادل شیمیائی بعداً در بخش "تعادل شیمیائی و سینتیک" مفصلاً بحث خواهد شد. تمایل خود بخودی سیستم برای رسیدن به حالت تعادل در واکنش‌های تعادلی همواره مستقل از نقطه شروع وجود دارد. حتی اگر به یک سیستم در حالت تعادل تغییری اعمال شود که منجر به خروج سیستم از حالت تعادل شود، سیستم سعی خواهد کرد که با جابجایی مناسب (تبدیل مواد اولیه به

رابطه ثابت تعدادل واکنش زیر با K_1 و K_2 بیابید:



حل:

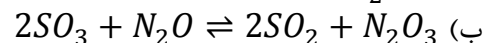
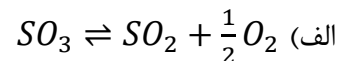
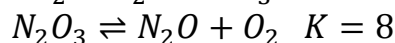
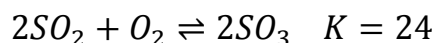
حاصلضرب K_1 در K_2 را در نظر بگیرید:

$$K_1 \times K_2 = [Ag^+][Cl^-] \times \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = K_3$$

بنابراین $K_3 = K_1 \times K_2$ است.

همانطور که در مثال قبل نیز می‌بینیم، واکنش سوم که از جمع دو واکنش اول و دوم بدست می‌آید، دارای ثابت تعدادلی است که از ضرب ثابت تعدادل‌های واکنش‌های اول و دوم بدست می‌آید. این مطلب در حالت کلی نیز صادق است. اگر چند واکنش باهم جمع شوند، ثابت تعدادل‌های آنها درهم ضرب خواهد شد. اگر واکنشی در ضریبی ضرب شود، ثابت تعدادلش به توان آن ضریب خواهد رسید (باتوجه به نکته قبلی چگونه توجیه می‌کنید؟!)). اگر واکنشی معکوس شود یا بطور معادل در ضریب منفی یک ضرب شود، ثابت تعدادلش هم معکوس خواهد شد.

تمرین: بر اساس مقادیر ثابت تعدادلهای داده شده، مقدار ثابت تعدادل واکنشهای (الف) و (ب) را بدست آورید.



تعادل در واکنش و ترمودینامیک (مقدماتی)

در شیمی فیزیک بحث می‌شود که ثابت تعادل یک کمیت ترمودینامیکی است و برحسب دیگر کمیت‌های ترمودینامیکی می‌تواند بیان شود. برای واکنش تعادلی که در دما و فشار ثابت به تعادل می‌رسد، رابطه زیر بین ΔG° (تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش) و ثابت تعادل (K) برقرار است:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln(K) \quad \text{یا} \quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\left(\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}\right)}$$

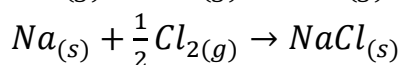
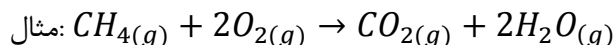
ثابت تعادل بکار رفته در رابطه بالا، ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{th}) نامیده می‌شود و براساس فعالیت‌ها تعریف می‌شود. با مفهوم فعالیت و روابط موجود مربوطه در بخش "تعادل در واکنش و ترمودینامیک (پیشرفته)" آشنا خواهیم شد. در بحث‌های مقدماتی فعالیت برای گازها با فشار جزئی گاز و فعالیت برای مواد محلول با غلظت ماده حل شده بطور تقریبی برابر در نظر گرفته می‌شود. بعنوان مثال داریم:

$$H_2S(aq) \rightleftharpoons H_2S(g) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln(K_{th}) \approx -RT \ln\left(\frac{P_{H_2S(g)}}{[H_2S(aq)]}\right)$$

باتوجه به رابطه K و ΔG° می‌توان نتیجه گیری نمود که K برحسب ΔG° یک تابع اکیداً صعودی است و با منفی تر شدن ΔG° مقدار K (که همواره بزرگتر از صفر یا مثبت است) بیشتر می‌شود و بالعکس، عبارتی واکنش‌های خود بخودی تر K بزرگتری دارند. باتوجه به اینکه ثابت تعادل غلظتی نسبت غلظت محصولات به غلظت مواد اولیه (البته با در نظر گرفتن ضرب کردن‌ها و به توان رساندن‌های مربوطه!!!) است، می‌توان واکنش‌ها را به صورت زیر به سه دسته تقریباً کامل، تعادلی و تقریباً انجام ناپذیر تقسیم کرد:

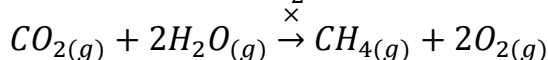
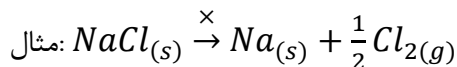
غلظت مواد اولیه \gg غلظت محصولات $\Rightarrow K \gg 1 \Rightarrow \Delta G^\circ \ll 0$: دسته 1

واکنش تقریباً کامل \Rightarrow در هنگام برقراری تعادل غلظت مواد اولیه محدود کننده نزدیک به صفر است \Rightarrow



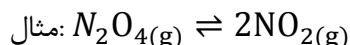
غلظت مواد اولیه \ll غلظت محصولات $\Rightarrow K \ll 1 \Rightarrow \Delta G^\circ \gg 0$: دسته 2

واکنش تقریباً انجام ناپذیر \Rightarrow در هنگام برقراری تعادل غلظت محصولات تولید شده نزدیک به صفر است \Rightarrow



غلظت مواد اولیه و محصولات در حدود هم $\Rightarrow K \Rightarrow$ در حدود 1 $\Rightarrow \Delta G^\circ$ نزدیک صفر: دسته 3

واکنش تعادلی \Rightarrow در هنگام برقراری تعادل نمی‌توان از مواد اولیه یا محصولات چشم پوشید \Rightarrow



در روابط بالا دو علامت کوچکتر در کنار هم به معنای خیلی کوچکتر است!!!

در اصل اغلب واکنش‌ها تعادلی هستند، اما برای برخی از واکنش‌ها که ΔG° به شدت منفی است ($\Delta G^\circ \ll 0$)، مقدار K و مقدار پیشرفت به سمت محصولات بحدی زیاد است که می‌توان از واکنش برگشت چشم پوشید و واکنش را در جهت رفت تقریباً کامل فرض کرد. برای برخی دیگر از واکنش‌ها که ΔG° به شدت مثبت است ($\Delta G^\circ \gg 0$)، مقدار K و مقدار پیشرفت به سمت محصولات بحدی کم است که می‌توان از واکنش رفت چشم پوشید و واکنش را در جهت رفت تقریباً انجام ناپذیر

در نظر گرفت. عبارتی می‌توان این دو دسته از واکنش‌ها را غیرتعدالی فرض کرد که واکنش در یک جهت تقریباً کامل و در جهت مخالف تقریباً انجام‌ناپذیر است و در حالت نهایی توازنی بخاطر برابری عمل واکنش‌های رفت و برگشت برقرار نمی‌شود و واکنش رفت بر واکنش برگشت یا بالعکس تقریباً بطور کامل چیره می‌شود.

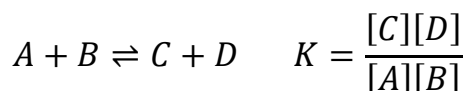
بنابراین در عمل واکنش‌هایی را دو طرفه یا برگشت پذیر و تعدالی در نظر می‌گیریم که ΔG° آنها نزدیک به صفر باشد. ΔG° نزدیک به صفر ناشی از ΔH° و ΔS° خنثی کننده‌ی هم به عنوان مساعد و نامساعد یا ΔH° و ΔS° نزدیک به صفر است. عبارتی هر یک از سه حالت زیر ΔG° نزدیک به صفر نتیجه خواهد داد:

$$\text{حالت اول: } \Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0, \Delta H^\circ \approx T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta G^\circ \approx 0$$

$$\text{حالت دوم: } \Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0, \Delta H^\circ \approx T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta G^\circ \approx 0$$

$$\text{حالت سوم: } \Delta H^\circ \approx 0, \Delta S^\circ \approx 0, \Rightarrow \Delta G^\circ \approx 0$$

ΔG° نزدیک به صفر، K نزدیک به 1 نتیجه خواهد داد. بالطبع این سؤال ایجاد خواهد شد که مقدار نزدیکی ΔG° به صفر و K به 1 چقدر باشد تا واکنش تعدالی محسوب شود؟ متداول است که واکنش‌ها با K در محدوده $10^{-4} < K < 10^4$ تعدالی محسوب شوند، واکنش با $K > 10^4$ تقریباً کامل محسوب شوند و واکنش‌ها با $K < 10^{-4}$ تقریباً انجام‌ناپذیر. واکنش‌های غیر کمی و واکنش‌های تعدالی واکنش‌های مابین کمی و غیر کمی نیز نامیده می‌شوند. دقت داشته باشید که عکس واکنش‌های کمی، غیر کمی و عکس واکنش‌های غیر کمی، کمی خواهد بود (چرا؟!!!) رابطه ثابت تعادل و مقدار ثابت تعادل در کنار غلظت‌های اولیه و ضرایب استوکیومتری مواد شرکت کننده در واکنش می‌توانند برای محاسبه غلظت‌های تعدالی مواد شرکت کننده در واکنش بکار روند. محاسبات مربوطه با در نظر گرفتن کمی، غیر کمی یا مابین بودن واکنش مدنظر می‌تواند ساده‌تر شود. بعنوان مثال واکنش تعدالی زیر با رابطه ثابت تعادل مربوطه را در نظر بگیرید:



فرض کنید در لحظه شروع غلظت‌های مواد شرکت کننده در واکنش به صورت زیر باشند:

$$[A]^\circ = C^\circ, [B]^\circ = C^\circ, [C]^\circ = 0, [D]^\circ = 0$$

فرض می‌کنیم در صورتیکه واکنش باندازه x از سمت مواد اولیه به سمت محصولات پیشروی کند، تعادل بر سیستم

حاکم شود و غلظت‌ها به مقادیر تعدالی خود برسند. در اینصورت برای غلظت‌های تعدالی خواهیم داشت:

$$[A]_{eq} = C^\circ - x, [B]_{eq} = C^\circ - x, [C]_{eq} = x, [D]_{eq} = x$$

باتوجه به تعدالی بودن غلظت‌های بالا، رابطه ثابت تعادل برای آنها برقرار است و داریم:

$$K = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{x \times x}{(C^\circ - x) \times (C^\circ - x)} = \frac{x^2}{(C^\circ - x)^2}$$

رابطه بالا می‌تواند برای محاسبه x و به تبع آن برای محاسبه مقادیر غلظت‌های تعدالی بکار رود. در صورتیکه برای واکنش

$1 \gg K$ (مثلاً $K > 10^4$) باشد، واکنش تقریباً کامل یا کمی خواهد بود و مقدار پیشرفت واکنش می‌تواند کامل فرض

شود (x نزدیک C°) و غلظت‌های تعدالی زیر برای مواد اولیه و محصولات می‌توانند در نظر گرفته شوند:

$$[A]_{eq} = \varepsilon \approx 0, [B]_{eq} = \varepsilon \approx 0, [C]_{eq} = C^\circ, [D]_{eq} = C^\circ$$

که ε بیانگر یک عدد فوق‌العاده کوچک است که به صورت زیر می‌تواند از رابطه ثابت تعادل محاسبه شود:

$$K = \frac{C^\circ \times C^\circ}{\varepsilon \times \varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{K}{C^\circ}}$$

در صورتیکه برای واکنش $1 \ll K$ (مثلاً $K < 10^{-4}$) باشد، واکنش تقریباً انجام ناپذیر یا غیرکمی خواهد بود و مقدار پیشرفت واکنش می‌تواند تقریباً صفر فرض شود (x نزدیک 0) و غلظت‌های تعادلی زیر برای مواد اولیه و محصولات می‌توانند در نظر گرفته شوند:

$$[A]_{eq} = C_0, [B]_{eq} = C_0, [C]_{eq} = \varepsilon \approx 0, [D]_{eq} = \varepsilon \approx 0$$

که مجدداً ε بیانگر یک عدد فوق‌العاده کوچک است که به صورت زیر می‌تواند از رابطه ثابت تعادل محاسبه شود:

$$K = \frac{\varepsilon \times \varepsilon}{C_0 \times C_0} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{KC_0}$$

در صورتیکه واکنش K نزدیک به 1 (مثلاً $10^{-4} < K < 10^4$) داشته باشد، واکنش تعادلی یا مابین کمی و غیرکمی

خواهد بود و مقدار پیشرفت واکنش را نه می‌توان تقریباً کامل گرفت و نه می‌توان از آن صرف نظر نمود و بایستی x را از

$$\text{رابطه درجه 2 بدست آمده } (K = \frac{x^2}{(C_0-x)^2}) \text{ محاسبه نمود تا بتوان مقادیر غلظت‌های تعادلی را بدست آورد.}$$

در مثال بالا، در نظر گرفتن کمی یا غیرکمی بودن واکنش به ساده‌سازی معادلات و کاهش حجم محاسبات برای بدست آوردن

مقادیر غلظت‌های تعادلی کمک کرد (بعنوان مثال در حالت کمی و غیرکمی نیازی به حل معادله درجه 2 نبود و تمامی

معادلات از درجه 1 بودند، درحالیکه برای حالت مابین کمی و غیرکمی بایستی معادله درجه 2 که نسبت به معادله درجه 1

حجم محاسبات بالاتری دارد، حل می‌کردیم). این مطلب در حالت کلی نیز معمولاً صادق است.

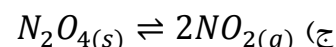
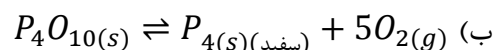
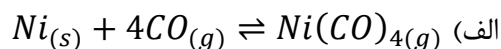
در نهایت بایستی متذکر شویم که مقادیر K برای دسته‌بندی واکنش‌ها به کمی، غیرکمی و مابین تابعی از نوع واکنش،

مقادیر غلظت‌ها و مقدار خطا و تقریب قابل قبول در محاسبه غلظت‌هاست که بعداً با آن بیشتر آشنا می‌شویم.

مثال: مقدار و رابطه ثابت تعادل هر یک از واکنش‌های تعادلی زیر را مشخص نمایید. حالت نهایی سیستم را با فرض آنکه هر

واکنش با قراردادن 1 مول از هر یک از مواد اولیه در یک ظرف صلب خالی 1 لیتری در دمای ثابت 25°C شروع شده باشد،

بدست آورید.



اطلاعات:

داده‌های ترمودینامیکی در 298.15K را در نظر بگیرید:

$$\Delta G^\circ_{fCO(g)} = -137.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta G^\circ_{fNi(CO)_4(g)} = -587.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^\circ_{fP_4O_{10(s)}} = -2698 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta G^\circ_{fN_2O_4(g)} = 97.82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta G^\circ_{fNO_2(g)} = 51.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

حل:

برای هر واکنش در ابتدا ΔG° یا تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش را از طریق رابطه زیر بدست می‌آوریم:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_f \text{ محصولات} - \sum \Delta G^\circ_f \text{ مواد اولیه}$$

بایستی توجه کنیم که ΔG°_f عناصر به حالت مرجع برابر صفر است (چرا؟!).

با در دست داشتن ΔG° از رابطه $K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$ ، K را محاسبه کرده و براساس مقدار در مورد نحوه بدست آوردن غلظت‌ها یا

فشارهای تعادلی تصمیم می‌گیریم.

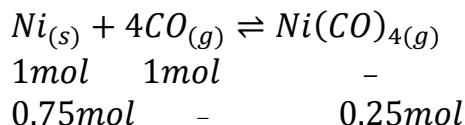
(الف)

$$Ni_{(s)} + 4CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_{4(g)} \quad K = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{fNi(CO)_4(g)} - \Delta G^\circ_{fNi(s)} - 4\Delta G^\circ_{fCO(g)} = -587.3 - 4 \times -137.2$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -38.5 \frac{kJ}{mol} \Rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = \text{Exp}\left(\frac{+38500}{8.314 \times 298}\right) \Rightarrow K = 5.6 \times 10^6$$

باتوجه به اینکه مقدار K بسیار بزرگتر از 1 است ($K \gg 1$) یا براساس معیار معرفی شده ($K > 10^4$)، نتیجه می‌گیریم که واکنش بایستی تقریباً کامل باشد و بتوان محاسبات زیر را در نظر گرفت.



در صورتیکه علاقه‌مند به محاسبه مقدار فوق‌العاده ناچیز CO باقیمانده باشیم، می‌توانیم به صورت زیر عمل کنیم:

$$n_{Ni(CO)_4(g)} = 0.25mol \Rightarrow P_{Ni(CO)_4(g)} = \frac{n_{Ni(CO)_4(g)} RT}{V} = 6.12atm$$

در حالت نهایی یا در حالت تعادل رابطه ثابت تعادل برقرار است، پس داریم:

$$K = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4} = 5.6 \times 10^6 \Rightarrow \frac{6.12}{P_{CO}^4} = 5.6 \times 10^6 \Rightarrow P_{CO} = 0.03atm$$

باتوجه به فشار تعادلی بدست آمده برای CO می‌توان نتیجه گرفت که در حالت تعادل 0.13% CO اولیه باقیمانده است (چگونه؟! و در نتیجه واکنش 99.87% پیشرفت داشته است و تقریباً کامل در نظر گرفتن واکنش کار معقولی بوده است.

(ب)

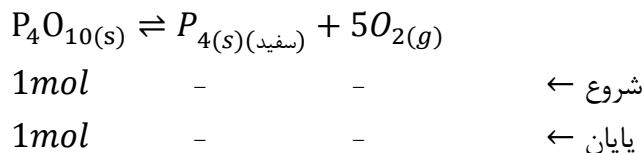
$$P_4O_{10(s)} \rightleftharpoons P_{4(s)} + 5O_{2(g)} \quad K = P_{O_2}^5$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{fP_{4(s)}} + 5\Delta G^\circ_{fO_2(g)} - \Delta G^\circ_{fP_4O_{10(s)}} = -(-2698)$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = 2698 \frac{kJ}{mol} \rightarrow K = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \text{Exp}\left(\frac{-2698 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right)$$

$$\Rightarrow K \approx e^{-1089} \approx 10^{-473.5}$$

باتوجه به اینکه مقدار K بسیار کوچکتر از 1 است ($K \ll 1$) یا براساس معیار معرفی شده ($K < 10^{-4}$)، نتیجه می‌گیریم که واکنش بایستی تقریباً انجام ناپذیر باشد و بتوان محاسبات زیر را در نظر گرفت:



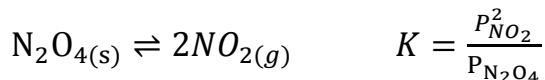
بنابراین در حالت تعادل $1mol$ $P_4O_{10(s)}$ در تعادل با مقدار فوق‌العاده ناچیز $P_{4(s)}$ و $O_{2(g)}$ خواهیم داشت که از $P_{4(s)}$ و $O_{2(g)}$ می‌توان با تقریب خیلی خوبی چشم پوشید در صورتیکه علاقه‌مند به محاسبه همان مقدار ناچیز $P_{4(s)}$ و $O_{2(g)}$ باشیم، می‌توانیم به صورت زیر عمل کنیم:

در حالت نهایی یا حالت تعادل سیستم، رابطه ثابت تعادل برای فشارهای تعادلی یا نهایی برقرار است، پس داریم:

$$K = P_{O_2}^5 = 10^{-473.5} \Rightarrow P_{O_2} = 10^{-94.7} atm$$

با استفاده از فشار تعدادل بدست آمده برای O_2 و بحث‌های استوکیومتری می‌توان مقدار $P_{4(s)}$ (سفید) موجود را نیز بدست آورد. بهر حال مقدار بدست آمده برای فشار تعدادل گاز اکسیژن بحدی کم است که با هیچ دستگاهی قابل آشکارسازی نیست و هیچ آزمایشی اثر چشمگیر یا قابل آشکارسازی نشان نخواهد داد. بنابراین صرف نظر کردن از پیشرفت واکنش تجزیه $P_4O_{10(s)}$ به $P_{4(s)}$ و $O_2(g)$ در $25^\circ C$ و تقریباً انجام ناپذیر گرفتن آن کار بسیار معقولی است.

(ج)



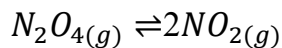
$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_{fNO_2} - \Delta G^\circ_{fN_2O_4} = 2 \times 51.3 - 97.82 = 4.78 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Rightarrow K = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \text{Exp}\left(\frac{-4.78 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 0.145$$

باتوجه به مقدار بدست آمده برای K (K در حدود 1 یا نزدیک به 1 است یا باتوجه به معیار معرفی شده $10^{-4} < K < 10^4$) نمی‌توان واکنش را تقریباً کامل یا تقریباً انجام ناپذیر در نظر گرفت. عبارتی در حالت نهایی یا حالت تعدادل سیستم نمی‌توان از غلظت یا فشار مواد اولیه در مقابل محصولات و یا بالعکس صرف نظر نمود. برای بدست آوردن حالت نهایی سیستم در اینجا بدین صورت عمل می‌کنیم که در ابتدا فشارهای اولیه N_2O_4 و NO_2 را بدست می‌آوریم: داریم:

$$N_2O_4 \text{ اولیه} = \frac{1 \times 0.0821 \times 298}{1} = 24.5 \text{ atm}, NO_2 \text{ اولیه} = 0 \text{ atm}$$

سپس فرض می‌کنیم با تبدیل شدن مقداری از N_2O_4 به NO_2 تعدادل برقرار شود و به حالت نهایی سیستم برسیم. فرض می‌کنیم تبدیل شدن مقداری از N_2O_4 به NO_2 معادل کاهش فشار باندازه x برای فشار N_2O_4 و به تبع آن افزایش فشار باندازه $2x$ برای فشار NO_2 (چرا؟! است و می‌نویسیم:



$$24.5 \quad 0 \quad \leftarrow \text{فشارهای اولیه}$$

$$24.5-x \quad 2x \quad \leftarrow \text{فشارهای تعدادل}$$

سپس باتوجه به اینکه فشارهای تعدادل در رابطه ثابت تعدادل صدق می‌کنند، x را بصورت زیر بدست می‌آوریم:

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(2x)^2}{(24.5-x)} = 0.145 \Rightarrow x = 0.924 \text{ atm}$$

باتوجه به مقدار x بدست آمده، فشارهای تعدادل به صورت زیر خواهند بود:

$$N_2O_4 \text{ تعدادل} = 23.6 \text{ atm}, NO_2 \text{ تعدادل} = 108 \text{ atm}$$

باتوجه به رابطه K و ΔG° می‌توان نحوه وابستگی K به دما را بدست آوریم. داریم:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln(K) \Rightarrow \ln(K) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

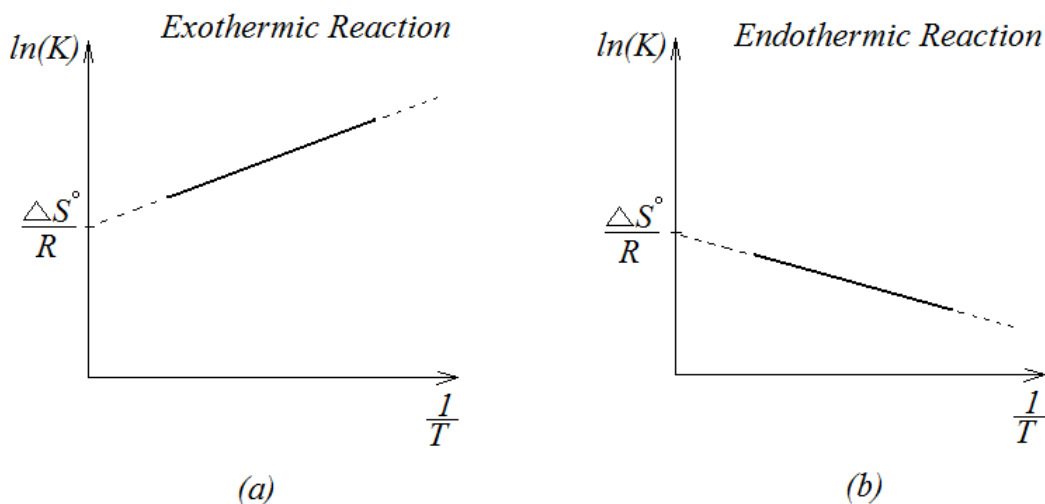
باتوجه به رابطه بدست آمده، در صورتیکه ΔH° و ΔS° برای یک واکنش بتوانند تقریباً مستقل از دما فرض شوند (در

صورتیکه تغییرات دما کم باشد، این فرض در اغلب اوقات معقول و قابل قبول است)، $\ln(K)$ برحسب $\left(\frac{1}{T}\right)$ خطی با شیب

$\left(\frac{-\Delta H^\circ}{R}\right)$ و عرض از مبدأ $\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$ خواهد بود. عبارتی داریم:

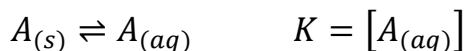
$$y = ax + b \quad y = \ln(K), x = \left(\frac{1}{T}\right), a = \frac{-\Delta H^\circ}{R}, b = \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

در صورتیکه واکنش گرماگیر باشد ($\Delta H^\circ > 0$)، $\ln(K)$ بر حسب $\left(\frac{1}{T}\right)$ نموداری نزولی و در صورتیکه واکنش گرمازا باشد ($\Delta H^\circ < 0$)، $\ln(K)$ بر حسب $\left(\frac{1}{T}\right)$ نموداری صعودی خواهد داشت. نمودار بعدی را در نظر بگیرید.



نمودار $\ln(K)$ بر حسب $1/T$: (a) واکنش گرمازا (*Exothermic*) و (b) واکنش گرماگیر (*Endothermic*)

باتوجه به اینکه $\ln(K)$ بر حسب K یک تابع اکیداً صعودی و $\left(\frac{1}{T}\right)$ بر حسب T یک تابع اکیداً نزولی است، نتیجه می‌گیریم که برای واکنش‌های گرماگیر با افزایش دما، ثابت تعادل نیز افزایش می‌یابد و بالعکس با کاهش دما، ثابت تعادل هم کاهش می‌یابد. برای واکنش‌های گرمازا با افزایش دما، ثابت تعادل کاهش می‌یابد و بالعکس با کاهش دما، ثابت تعادل افزایش می‌یابد. بعنوان مثال واکنش حل شدن زیر را بهمراه ثابت تعادل مربوطه در نظر بگیرید:



در صورتیکه انحلال A گرمازا باشد، با افزایش دما، مقدار ثابت تعادل و در نتیجه مقدار غلظت تعادلی A حل شده که همان قابلیت انحلال A است، کاهش خواهد یافت. در حالیکه اگر انحلال A گرماگیر باشد، مقدار ثابت تعادل و در نتیجه مقدار غلظت تعادلی A حل شده که همان قابلیت انحلال A است، افزایش خواهد یافت. بنابراین براساس نحوه تغییرات K با تغییرات دما باتوجه به علامت ΔH° می‌توان توجیه نمود که چرا قابلیت انحلال موادی که انحلال گرماگیر دارند، با افزایش دما افزایش می‌یابد، در حالیکه قابلیت انحلال موادی که انحلال گرمازا دارند، با افزایش دما کاهش می‌یابد.

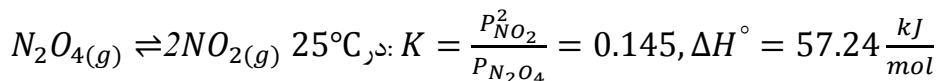
با استفاده از رابطه بدست آمده می‌توان با در دست داشتن مقدار ثابت تعادل در یک دمای بخصوص و مقدار ΔH° ، مقدار ثابت تعادل در دماهای دیگر را بدست آورد. فرض کنید K_1 ثابت تعادل واکنش در دمای T_1 و K_2 ثابت تعادل واکنش در دمای T_2 باشد. در صورتیکه T_1 و T_2 بحد کافی بهم نزدیک باشند، به طوریکه بتوان از تغییرات ΔH° و ΔS° از T_1 تا T_2 صرف‌نظر کرد (به تبع نباید از T_1 تا T_2 تغییر حالتی برای مواد حاضر در واکنش رخ بدهد) می‌توان نوشت:

$$\ln(K_1) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad , \quad \ln(K_2) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \Rightarrow$$

$$\ln(K_2) - \ln(K_1) = \left[\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right] - \left[\frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right] \Rightarrow \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

مثال بعدی از فرمول بالا استفاده می‌کند.

مثال: باتوجه به مقدار ثابت تعادل داده شده برای واکنش زیر در دمای 25°C ، مقدار ثابت تعادل واکنش در 50°C را بدست آورید:



حل:

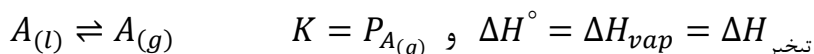
از رابطه بدست آمده بصورت زیر استفاده می کنیم:

$$\ln\left(\frac{K_2}{0.145}\right) = \frac{-57.24 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298}\right) \Rightarrow K_2 = 0.867$$

دقت داشته باشید که در رابطه استفاده شده دماها برحسب کلوین هستند (دماهای مطلق) و نه برحسب درجه سانتی گراد.

همچنین بایستی واحد ΔH° و R همخوانی داشته باشند. بعنوان مثال اگر ΔH° برحسب $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ باشد، R بایستی برابر $8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$ فرض شود و اگر ΔH° برحسب $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ باشد، R بایستی برابر $1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$ فرض شود.

با استفاده از رابطه قبلی همچنین می توان با در دست داشتن مقدارهای ثابت تعادلها در دو دمای معلوم، مقدار ΔH° را بدست آورد. همچنین می توان با در دست داشتن مقدار ثابت تعادل در یک دمای معلوم و مقدار ΔH° تعیین کرد که در چه دمایی مقدار ثابت تعادل به یک مقدار مدنظر می رسد. یکی از موارد معروف استفاده از روابط بدست آمده برای K برحسب T ، بیان رابطه فشار بخار در تعادل با مایع یا جامد برحسب دما است. واکنش تبخیر A را در نظر بگیرید:



باتوجه به اینکه فشار بخار تعادلی A برابر ثابت تعادل است، می توان روابط زیر را نوشت:

$$\ln(P) = \frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{\text{vap}}}{R}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

رابطه اخیر به معادله کلازیوس - کلاپیرون شهرت دارد. بطور مشابه روابط زیر را برای فشار بخار در تعادل با جامد می توان در نظر گرفت:

$$\ln(P) = \frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{تصعید}}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{\text{تصعید}}}{R}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{تصعید}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

روابط بالا می توانند برای تعیین فشار بخار در تعادل با مایع یا جامد در دماهای مختلف بکار روند.

مثال: فشار بخار در تعادل با آب مایع را در 97°C بدست آورید.

اطلاعات:

$$540\text{cal} = \text{گرمای لازم برای تبخیر } 1 \text{ گرم آب}, \quad 100^{\circ}\text{C} = \text{دمای جوش نرمال آب}$$

حل:

فشار بخار تعادلی هر مایع در دمای جوش نرمالش برای 1atm است (چرا؟!)، پس فشار بخار در تعادل با آب مایع در

100°C برابر 1atm است. پس می توان در نظر گرفت:

$$T_1 = 100 + 273 = 373\text{K}, \quad P_1 = 1\text{atm}$$

T_2 را 97°C یا همان 370K و P_2 را فشار بخار در تعادل با مایع در دمای 97°C در نظر می‌گیریم. براساس رابطه کلایزیوس - کلایپرون داریم:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{-\Delta H^\circ_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{P_2}{1\text{atm}}\right) = \frac{-\Delta H^\circ_{vap}}{R} \left(\frac{1}{370} - \frac{1}{373}\right)$$

در صورتیکه R را برابر با $8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ در نظر بگیریم، واحد ΔH°_{vap} نیز بایستی برابر $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ باشد. برای محاسبه ΔH°_{vap} برحسب ژول بر مول داریم:

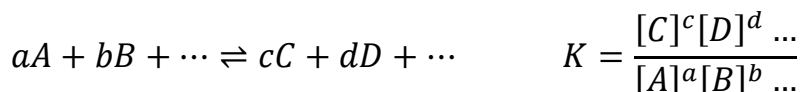
$$\Delta H_{vap} = 540 \frac{\text{cal}}{1\text{gH}_2\text{O}} \times \frac{18\text{gH}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{O}} \times \frac{4.2\text{J}}{1\text{cal}} = 40824 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

پس P_2 را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

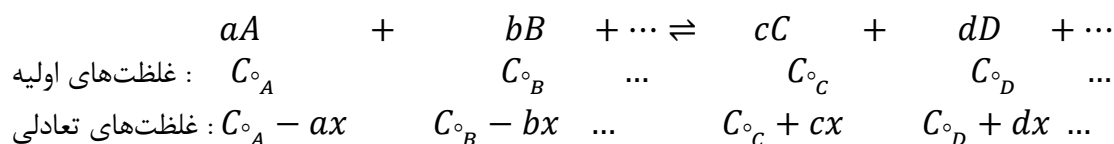
$$\ln(P_2) = -\frac{40824}{8.314} \times \left(\frac{1}{370} - \frac{1}{373}\right) \Rightarrow \ln(P_2) = -0.1067 \Rightarrow P_2 = e^{-0.1067} \approx 0.9\text{atm}$$

محاسبه غلظت‌های تعادلی

در اغلب مسائل مربوط به واکنش‌های تعادلی و ثابت تعادل، ما علاقه‌مندیم غلظت‌های تعادلی یا همان غلظت‌های نهایی را با توجه به غلظت‌های اولیه یا همان غلظت‌ها در لحظه شروع و مقادیر ثابت تعادل داده شده بدست آوریم. در صورتیکه تنها با یک واکنش تعادلی سروکار داشته باشیم، برای بدست آوردن غلظت‌های تعادلی می‌توانیم از تعریف یک مجهول مثلاً x و سپس بیان غلظت‌های تعادلی برحسب غلظت‌های اولیه و x و در نهایت جایگذاری غلظت‌های تعادلی برحسب x در رابطه ثابت تعادل و حل رابطه بدست آمده برای تعیین x استفاده کنیم. در حالت کلی ما با یک واکنش تعادلی به صورت زیر سروکار خواهیم داشت:



فرض کنید غلظت‌های اولیه A, B, C, D و... به ترتیب $C_{\circ A}, C_{\circ B}, C_{\circ C}, C_{\circ D}$ و... باشند. فرض می‌کنیم با پیشرفت واکنش باندازه x واکنش به تعادل می‌رسد، یعنی داریم:



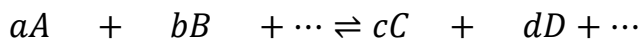
در روابط بالا x می‌تواند هم مثبت ($x > 0$) و هم منفی ($x < 0$) و هم برابر صفر ($x = 0$) باشد. x ‌های مثبت بدین معنی هستند که بایستی واکنش بطور خالص در جهت رفت انجام شود تا تعادل برقرار شود یا معادلاً برقراری تعادل نیازمند مصرف مواد اولیه و کاهش غلظت آنها و از طرف دیگر تولید محصولات و افزایش غلظت آنها است. x ‌های منفی بدین معنی هستند که بایستی واکنش بطور خالص در جهت برگشت انجام شود تا تعادل برقرار شود یا معادلاً برقراری تعادل نیازمند تولید مواد اولیه و افزایش غلظت آنها و از طرف دیگر مصرف محصولات و کاهش غلظت آنها است. x ‌های برابر صفر بدین معنی خواهند بود که واکنش از همان لحظه شروع در تعادل قرار دارد یا عبارتی غلظت‌های اولیه همان غلظت‌های تعادلی هستند.

با جایگذاری غلظت‌های تعادلی برحسب x در رابطه ثابت تعادل، یک رابطه برای محاسبه x به صورت زیر برای واکنش در نظر گرفته شده بدست خواهیم آورد:

$$K = \frac{(C_{\circ C} + cx)^c (C_{\circ D} + dx)^d \dots}{(C_{\circ A} - ax)^a (C_{\circ B} - bx)^b \dots} = \text{ثابت تعادل واکنش}$$

با حل رابطه بالا برای x مقدار x و به تبع آن مقدار غلظت‌های تعادلی بدست خواهد آمد. دقت داشته باشید که در صورت سروکار داشتن با مواد گازی شکل و فشارهای جزئی مربوطه و با درحالت کلی با دیگر کمیت‌های بیان کننده غلظت مثل کسرمولی همچنان می‌توانیم با توجه به شرایط مسئله فشارهای تعادلی و یا دیگر کمیت‌های تعادلی مثل کسرمولی تعادلی را برحسب x بدست آورده و از جایگذاری روابط بدست آمده در رابطه ثابت تعادل در نظر گرفته شده برای بدست آوردن x استفاده کنیم. همچنین ممکن است از حل معادله مربوطه چند جواب برای x بدست آید، در اینصورت جوابی قابل قبول خواهد بود که منجر به منفی شدن هیچیک از غلظت‌ها نمی‌شود.

تعیین علامت x و یا جهت پیشرفت واکنش برای رسیدن به تعادل در صورت نیاز می‌تواند بدون بدست آوردن x و با استفاده از خارج قسمت واکنش صورت پذیرد. خارج قسمت واکنش که با Q نشان داده می‌شود، مشابه ثابت تعادل تعریف می‌شود با این تفاوت که تعادلی یا غیرتعادلی بودن غلظت‌ها در اینجا مهم نیست. بعنوان مثال برای واکنش به فرم:



رابطه خارج قسمت واکنش (Q) به صورت زیر است:

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

این رابطه همان رابطه ثابت تعادل برای این واکنش است، با این تفاوت که در این رابطه می‌توان غلظت‌های غیرتعادلی را نیز جایگذاری نمود. با جایگذاری غلظت‌های موجود در رابطه Q ، تعیین مقدار Q و سپس مقایسه مقدار Q با K می‌توان جهت پیشرفت واکنش برای رسیدن به تعادل را تعیین نمود. در صورت تفاوت Q با K واکنش در جهتی انجام می‌شود یا جابجا می‌شود که مقدار Q را به مقدار K برساند تا تعادل برقرار شود. اگر مقدار Q از مقدار K کمتر باشد، بایستی غلظت مواد اولیه که در مخرج رابطه Q قرار دارد، کاهش و غلظت محصولات که در صورت رابطه Q قرار دارد، افزایش یابد تا مقدار Q افزایش یافته و به مقدار K برسد، عبارتی برای $Q < K$ بایستی واکنش در جهت رفت انجام شود تا به تعادل برسد. اگر مقدار Q از مقدار K بزرگتر باشد، بایستی غلظت مواد اولیه افزایش و غلظت محصولات کاهش یابد تا مقدار Q کاهش یافته و به مقدار K برسد. عبارتی برای $Q > K$ بایستی واکنش در جهت برگشت انجام شود تا به تعادل برسد. در صورت برابری Q و K از همان اول، نیازی به تغییر غلظت‌ها نیست و از همان شروع واکنش در تعادل قرار دارد.

برای مطالب یاد شده تمرینها و مثالهای در ادامه آمده را در نظر بگیرید.

تمرین: برای واکنش تعادلی $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$ مقدار K_c در یک دمای معین برابر 1.9 است. برای هریک از موارد زیر در همان دمای معین مشخص کنید سیستم در حال تعادل قرار دارد یا نه؟ در صورت در حال تعادل نبودن سیستم جهت انجام واکنش (رفت یا برگشت) را برای رسیدن سیستم به تعادل مشخص نمایید.

الف) $[NO_2]=0.2M, [NO]=0.1M, [O_2]=0.5M$

ب) $[NO_2]=0.1M, [NO]=1.5M, [O_2]=.2M$

ج) $[NO_2]=0.1M, [NO]=0.1M, [O_2]=1.9M$

مثال: واکنش تعادلی زیر و مقدار ثابت تعادل داده شده را در نظر بگیرید:



فرض کنید واکنش با قرار دادن تعداد مولهای زیر از هر یک مواد H_2 ، I_2 و HI گازی شکل در یک ظرف صلب 2 لیتری در دمای ثابت شروع شده باشد. برای هر مورد غلظت‌ها و تعداد مول‌های نهایی (تعادلی) را بدست آورید.

$$\text{الف) } n_{HI} = 0 \text{ mol}, n_{I_2} = 1 \text{ mol}, n_{H_2} = 1 \text{ mol}$$

$$\text{ب) } n_{HI} = 2 \text{ mol}$$

$$\text{ج) } n_{HI} = 2 \text{ mol}, n_{I_2} = 1 \text{ mol}, n_{H_2} = 1 \text{ mol}$$

$$\text{د) } n_{HI} = 2 \text{ mol}, n_{I_2} = 1 \text{ mol}, n_{H_2} = 5 \text{ mol}$$

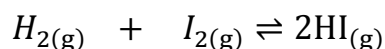
حل:

در هر مورد ابتدا با استفاده از تعداد مول‌های اولیه و حجم ظرف، غلظت‌های اولیه را بدست می‌آوریم، سپس با استفاده از غلظت‌های اولیه و مقدار ثابت تعادل بروش گفته شده مقدار غلظت‌های تعادلی را بدست می‌آوریم. در نهایت با استفاده از غلظت‌های تعادلی و حجم ظرف، تعداد مول‌های نهایی را تعیین می‌کنیم.

الف) باتوجه به تعداد مول‌های اولیه و حجم ظرف، غلظت‌های اولیه که با اندیس ° نمایش داده شده اند به صورت زیر خواهند بود:

$$[H_2]^\circ = 0.5M, [I_2]^\circ = 0.5M, [HI]^\circ = 0M$$

فرض می‌کنیم واکنش بایستی باندازه x در جهت رفت پیشرفت کند تا تعادل برقرار شود. در اینصورت برای غلظت‌های تعادلی برحسب x خواهیم داشت:



$$\text{غلظت های اولیه: } \quad 0.5 \quad 0.5 \quad -$$

$$\text{غلظت های تعادلی: } \quad 0.5 - x \quad 0.5 - x \quad 2x$$

با جایگذاری غلظت‌های تعادلی برحسب x در رابطه ثابت تعادل داریم:

$$K = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = \frac{(2x)^2}{(0.5-x)(0.5-x)} = 5 \Rightarrow \frac{4x^2}{(0.5-x)^2} = 5$$

رابطه بدست آمده برای تعیین x را به صورت زیر حل می‌کنیم:

$$\frac{4x^2}{(0.5-x)^2} = 5 \Rightarrow 4x^2 = 5(0.5-x)^2 \Rightarrow 4x^2 = 5(x^2 - x + 0.25) \Rightarrow x^2 - 5x + 1.25 = 0$$

در صورتیکه معادله درجه دو حاصل را بر روش Δ حل کنیم، دو جواب زیر (x_2, x_1) را برای x بدست می‌آوریم:

$$x_1 = 0.264 \quad \text{و} \quad x_2 = 4.736$$

جواب $x_2 = 4.736$ غیرقابل قبول است، چرا که مقادیر منفی برای غلظت‌های تعادلی H_2 و I_2 نتیجه می‌دهد. بنابراین

تنها جواب $x_1 = 0.264$ را قبول می‌کنیم. براین اساس برای غلظت‌های تعادلی یا نهایی H_2 ، I_2 و HI گازی شکل داریم:

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = 0.5 - x = 0.5 - 0.264 = 0.236M$$

$$[HI]_{eq} = 2x = 2 \times 0.264 = 0.528M$$

دقت کنید که مقادیر بدست آمده برای غلظت‌های تعادلی در رابطه ثابت تعادل صدق می‌کنند. براساس غلظت‌های تعادلی، تعداد مول نهایی H_2 ، I_2 و HI به صورت زیر خواهد بود:

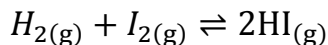
$$\text{تعداد مول نهایی } H_2 = \text{تعداد مول نهایی } I_2 = 0.236 \times 2 = 0.472 \text{ mol}$$

$$\text{تعداد مول نهایی } HI = 0.528 \times 2 = 1.056 \text{ mol}$$

(ب) در این مورد غلظت‌های اولیه به صورت زیر خواهند بود:

$$[H_2]_0 = [I_2]_0 = 0M, [HI]_0 = 1M$$

فرض می‌کنیم واکنش باندازه x در جهت رفت بایستی پیشرفت کند تا تعادل برقرار شود. در اینصورت برای غلظت‌های تعادلی برحسب x خواهیم داشت:



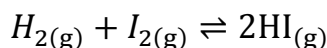
غلظت‌های اولیه: 0 0 1

غلظت‌های تعادلی: $-x$ $-x$ $1 + 2x$

واضح است که بایستی x منفی باشد تا غلظت‌های تعادلی H_2 و I_2 مثبت و قابل قبول باشند. عبارتی در اصل واکنش در جهت برگشت پیشرفت می‌کند. این مطلب را می‌توان با تعیین مقدار Q و مقایسه آن با مقدار K تحقیق نمود:

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{1^2}{0 \times 0} = \infty > K = 5 \Rightarrow \text{واکنش در جهت برگشت انجام می‌شود}$$

می‌توانستیم از اول مقدار Q و در نتیجه جهت پیشرفت واکنش را تعیین کنیم و مقدار x را طوری در نظر بگیریم که در نهایت x مثبت بدست آید. بعنوان مثال می‌توانستیم فرض کنیم واکنش برای رسیدن به تعادل باندازه y در جهت برگشت جابجا می‌شود و بنویسیم:



غلظت‌های اولیه: 0 0 1

غلظت‌های تعادلی: y y $1 - 2y$

بهرحال مادامیکه جواب‌های بدست آمده برای x بدرستی چک و تحلیل شوند، مشکلی از این بابت بوجود نخواهد آمد. با جایگذاری غلظت‌های تعادلی برحسب x در رابطه ثابت تعادل داریم:

$$K = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = 5 \Rightarrow \frac{(1 + 2x)^2}{(-x)(-x)} = 5 \Rightarrow \frac{(1 + 2x)^2}{x^2} = 5$$

$$\Rightarrow (4x^2 + 4x + 1) = 5x^2 \Rightarrow x^2 - 4x - 1 = 0 \Rightarrow x_1 = -0.236, x_2 = 4.236$$

از آنجائیکه x_2 منجر به غلظت‌های منفی برای H_2 و I_2 می‌شود، تنها x_1 را قبول می‌کنیم.

بنابراین غلظت‌های تعادلی به صورت زیر خواهند بود:

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = -x = 0.236M,$$

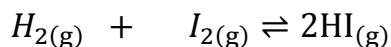
$$[HI]_{eq} = 1 + 2x = 0.528M$$

در صورتیکه دقت کنید می‌بینید که غلظت‌های تعادلی در اینمورد با غلظت‌های تعادلی بدست آمده در مورد (الف) برابرند، می‌توانید بگوئید چرا؟!

تعداد مول‌های نهایی به صورت زیر خواهند بود:

$$n_{H_2} = n_{I_2} = 0.472mol, \quad n_{HI} = 1.056mol$$

(ج) براساس بحث‌های مشابه موارد (الف) و (ب) خواهیم داشت:



غلظت‌های اولیه: 0.5 0.5 1

غلظت های تعادلی: $0.5 - x$ $0.5 - x$ $1 + 2x$

$$K = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = \frac{(1+2x)^2}{(0.5-x)(0.5-x)} = 5 \Rightarrow \frac{(1+2x)^2}{(0.5-x)^2} = 5$$

باتوجه به اینکه غلظت‌ها مقادیری مثبت دارند، داریم:

$$\sqrt{\frac{(1+2x)^2}{(0.5-x)^2}} = \sqrt{5} \rightarrow \frac{1+2x}{0.5-x} = 2.236 \Rightarrow x = 0.0279m$$

بنابراین غلظت‌های تعادلی و تعداد مول‌های نهایی H_2 ، I_2 و HI به صورت زیر خواهد بود:

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = 0.5 - x = 0.5 - 0.0279 = 0.4721M,$$

$$[HI]_{eq} = 1 + 2x = 1.056M$$

$$n_{H_2} = n_{I_2} = 0.9442mol, \quad n_{HI} = 2.112mol$$

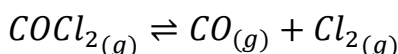
(د) مشابه موارد قبل حل می‌کنیم و بدست می‌آوریم:

$$[H_2]_{eq} = 2.22M, \quad [I_2]_{eq} = 0.22M, \quad [HI]_{eq} = 1.56M$$

$$n_{H_2} = 4.44mol, \quad n_{I_2} = 0.44m, \quad n_{HI} = 3.12mol$$

همانطور که در مثال قبل مشاهده نمودیم، گاهی اوقات چند جواب برای x در نظر گرفته شده بدست می‌آید که تنها یک جواب باتوجه به شرایط مسئله قابل قبول خواهد بود. مثلاً از بین x های بدست آمده تنها یک x منجر به مقادیر مثبت برای کلیه غلظت‌های تعادلی می‌شود و قابل قبول است، درحالی‌که x های دیگر مقادیر منفی برای برخی غلظت‌های تعادلی نتیجه می‌دهند و به تبع آن غیرقابل قبول هستند.

مثال: در یک ظرف با حجم ثابت 2 لیتر در دمای ثابت $650^\circ C$ ، 0.5 مول $COCl_2$ قرار می‌دهیم تا مطابق واکنش تعادلی زیر تجزیه شود:



بعد از پیشرفت واکنش باندازه 33% سیستم به تعادل می‌رسد.

(الف) رابطه K_c با غلظت‌های تعادلی و رابطه K_p با فشارهای جزئی تعادلی را برای واکنش تعادلی یاد شده بنویسید.

(ب) مقدار K_c و K_p را برای واکنش تعادلی یاد شده در شرایط یادشده بدست آورید.

(ج) بجای 0.5 مول $COCl_2$ ، چند مول $COCl_2$ بایستی به ظرف یادشده اضافه می‌کردیم تا در لحظه تعادل غلظت Cl_2 برابر 0.15M می‌شد؟

(د) بجای 0.5 مول $COCl_2$ ، چند مول $COCl_2$ بایستی به ظرف یادشده اضافه می‌کردیم تا بعد از پیشرفت واکنش باندازه 75% سیستم به تعادل می‌رسید؟

حل:

(الف)

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}$$

$$K_p = \frac{p_{CO}p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$$

(ب) تعداد مول نهایی (تعادلی) مواد حاضر در واکنش می‌تواند بصورت زیر محاسبه شود:

$$n_{CO} = n_{Cl_2} = 0.5 \times \frac{33}{100} = 0.165 \text{ mol}, n_{COCl_2} = 0.5 \times \frac{100 - 33}{100} = 0.335 \text{ mol}$$

با توجه به اینکه حجم ظرف ثابت و برابر 2 لیتر است، غلظت (مولاریته) نهایی (تعادلی) مواد حاضر در واکنش بصورت زیر خواهد بود:

$$[CO] = [Cl_2] = 0.0825 \text{ M}, [COCl_2] = 0.1675 \text{ M}$$

با جایگذاری مقادیر غلظت های تعادلی در رابطه K_C می توان مقدار آن را بدست آورد:

$$K_C = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{0.0825 \times 0.0825}{0.1675} = 0.0406$$

برای بدست آوردن K_P می توان هم از جایگذاری مقادیر فشارهای جزئی تعادلی (که از روابط $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ یا $p_i = [i]RT$ بدست می آیند) در رابطه K_P و هم از رابطه K_P با K_C یعنی $K_P = K_C (RT)^{(\Delta n_g)}$ استفاده کرد. در مورد روش اول داریم:

$$p_{CO} = \frac{n_{CO} RT}{V} = [CO]RT = 0.0825 \times 0.0821 \times 923.15 = 6.25 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2} RT}{V} = [Cl_2]RT = 0.0825 \times 0.0821 \times 923.15 = 6.25 \text{ atm}$$

$$p_{COCl_2} = \frac{n_{COCl_2} RT}{V} = [COCl_2]RT = 0.1675 \times 0.0821 \times 923.15 = 12.69 \text{ atm}$$

$$K_P = \frac{p_{CO} p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}} = \frac{6.25 \times 6.25}{12.69} = 3.078$$

در مورد روش دوم داریم:

$$K_P = K_C (RT)^{(\Delta n_g)} \Rightarrow K_P = 0.0406 \times (0.0821 \times 923.15)^{(+1)} = 3.078$$

دقت کنید که هر دو روش مقدار یکسانی برای K_P نتیجه میدهند.

ج) فرض می کنیم بایستی x مول $COCl_2$ به ظرف یادشده اضافه می کردیم تا در لحظه تعادل غلظت Cl_2 برابر 0.15 M شد. برای محاسبه x می توانیم بصورت زیر عمل کنیم:

$$\begin{array}{l} COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \\ \text{غلظت های اولیه:} \quad \frac{x}{2} \quad 0 \quad 0 \\ \text{غلظت های تعادلی:} \quad \frac{x}{2} - 0.15 \quad 0.15 \quad 0.15 \end{array}$$

$$K_C = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} = 0.0406 \Rightarrow \frac{0.15 \times 0.15}{\frac{x}{2} - 0.15} = 0.0406 \Rightarrow x = 1.41 \text{ mol}$$

د) فرض می کنیم بایستی x مول $COCl_2$ به ظرف یادشده اضافه می کردیم تا پیشرفت واکنش برای رسیدن سیستم به تعادل باندازه 75% می شد. برای محاسبه x می توانیم بصورت زیر عمل کنیم:

$$\begin{array}{l} COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \\ \text{غلظت های اولیه:} \quad \frac{x}{2} \quad 0 \quad 0 \end{array}$$

$$\text{غلظت های تعادلی: } \frac{x}{2} - \frac{75}{100} \times \frac{x}{2} \quad \frac{75}{100} \times \frac{x}{2} \quad \frac{75}{100} \times \frac{x}{2}$$

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} = 0.0406 \Rightarrow \frac{\frac{75}{100} \times \frac{x}{2} \times \frac{75}{100} \times \frac{x}{2}}{\frac{x}{2} - \frac{75}{100} \times \frac{x}{2}} = 0.0406 \Rightarrow x = 0.0361 \text{ mol}$$

تمرین: واکنش تعادلی $CH_4(g) + 2H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4H_2(g)$ در ظرفی به حجم ثابت 1 لیتر در یک دمای ثابت در حال تعادل است. در صورتیکه تعداد مول CH_4 ، H_2S ، CS_2 و H_2 در ظرف بترتیب برابر 0.1، 0.5، 0.8 و 0.2 مول باشند:

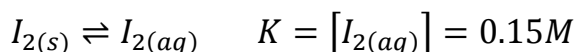
الف) مقدار ثابت تعادل غلظتی واکنش را بدست آورید.

ب) چند مول CH_4 به ظرف در حال تعادل یادشده بایستی اضافه کنیم تا تعداد مول H_2 باندازه 0.3 مول افزایش یابد؟

در صورتیکه در واکنش تعادلی یک یا چند ماده جامد یا مایع خالص حضور داشته باشند، بایستی در نظر بگیریم که کلیه مواد جامد یا مایع خالص ممکن است مصرف شوند، بدون آنکه واکنش به تعادل برسد و رابطه ثابت تعادل برقرار شود.

مثال: در یک ظرف مقدار زیادی ید جامد داریم. 1 لیتر آب خالص بدان می‌افزاییم، غلظت نهایی ید در محلول چقدر خواهد بود؟

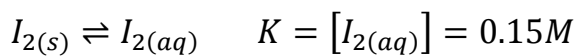
اطلاعات:



حل:

باتوجه به اینکه مقدار زیادی ید جامد داریم، بنابراین نگران تمام شدن ید جامد نخواهیم بود و تعادل در نهایت برقرار خواهد شد. باتوجه به برقرار شدن تعادل و رابطه ثابت تعادل موجود غلظت ید در محلول در نهایت 0.15M خواهد بود.

مثال: در یک ظرف مقدار n مول ید جامد داریم. 2 لیتر آب خالص بدان می‌افزاییم. غلظت نهایی ید در محلول را برای هریک از موارد زیر بدست آورید. تعادل زیر را در نظر بگیرید.



الف) $n = 0.1 \text{ mol}$ ب) $n = 0.2 \text{ mol}$ ج) $n = 0.3 \text{ mol}$ د) $n = 0.4 \text{ mol}$

حل:

مادامیکه غلظت ید حل شده کمتر از $0.15M$ باشد، $Q < K$ خواهد بود و در نتیجه ید جامد در محلول حل خواهد شد تا غلظت ید حل شده را به $0.15M$ برساند. اگر مقدار ید جامد اولیه کم باشد، تمام ید جامد حل خواهد شد بدون آنکه غلظت نهایی ید حل شده به $0.15M$ برسد و تعادل و رابطه ثابت تعادل برقرار شوند. اگر مقدار ید جامد اولیه زیاد باشد، مقداری از آن حل خواهد شد به طوریکه غلظت ید محلول به $0.15M$ برسد و مابقی ید جامد به صورت حل نشده در تعادل با ید محلول باقی خواهد ماند. براین اساس برای هر یک از موارد یاد شده غلظت نهایی ید محلول به صورت زیر خواهد بود:

الف) $0.05M$ ب) $0.1M$ ج) $0.15M$ د) $0.15M$

در موارد (الف)، (ب) و (ج) تمام ید جامد حل می شود بدون آنکه تعادل برقرار شود (البته در مورد (ج) سیستم در آستانه رسیدن به تعادل قرار دارد)، در مورد (د) $0.1mol$ ید جامد باقی خواهد ماند که با محلول $0.15M$ ید در تعادل خواهد بود.

مثال: تعادل زیر را در نظر بگیرید:



فرض کنید مقداری از مواد حاضر در واکنش را در یک ظرف صلب 1 لیتری در دمای ثابت قرار می دهیم. حالت نهایی سیستم (تعداد مول های هر یک از اجزاء سیستم) را برای هر یک از موارد زیر (تعداد مول ها در لحظه شروع برای هر مورد داده شده اند) بدست آورید.

الف) $1mol CaCO_3$ ب) $0.01mol CaCO_3$ ج) $1mol CaCO_3$ و $1mol CaO$ و $0.01mol CO_2$ د) $1mol CaCO_3$ و $1mol CaO$ و $0.02mol CO_2$ ه) $1mol CaCO_3$ و $0.05mol CaO$ و $0.3mol CO_2$

حل:

بر اساس غلظت اولیه CO_2 (که در اینجا همان Q است) بایستی تعیین کنیم که واکنش در چه جهتی پیش می رود و سپس باتوجه به تعداد مول های موجود بایستی بررسی کنیم که آیا تعادل می تواند برقرار شود یا نه؟ عبارتی تعداد مول مواد جامد موجود برای رساندن غلظت CO_2 به غلظت تعادلی و برقراری تعادل کافی هست یا نه؟ و براین اساس تعداد مول نهایی هر یک از اجزاء سیستم را بدست آوریم.

الف) در شروع غلظت CO_2 برابر صفر است پس $Q < K$ و واکنش رفت (تجزیه $CaCO_3$ به CaO و CO_2) انجام می شود تا در نهایت Q به K یا معادلاً غلظت CO_2 به $0.1M$ برسد. مقدار $CaCO_3$ موجود برای این امر کفایت پس $0.1M$ $CaCO_3$ تجزیه می شود و CO_2 $0.1mol$ و CaO $0.1mol$ تولید می کند و تعادل برقرار می شود. بنابراین تعداد مول های نهایی به صورت زیر خواهند بود:

$$n_{CaCO_3} = 0.9mol, \quad n_{CaO} = 0.1mol, \quad n_{CO_2} = 0.1mol$$

دقت داشته باشید که مقدار $CaCO_3$ تجزیه شده تابعی از غلظت تعادلی CO_2 و حجم ظرف است. مثلاً اگر حجم ظرف بجای $1l$ ، $2l$ بود، تعداد مول های نهایی به صورت زیر بودند:

$$n_{CaCO_3} = 0.8mol, \quad n_{CaO} = 0.2mol, \quad n_{CO_2} = 0.2mol$$

البته در هر دو صورت غلظت CO_2 برابر $0.1M$ است. همچنین دقت داشته باشید که حجم در دسترس برای گاز CO_2 را 1 لیتر فرض نموده‌ایم و از حجم جامدات CaO و $CaCO_3$ در مقابل حجم ظرف صرف نظر نموده‌ایم. این فرض معمولاً درست و منطقی است (چرا؟!)

ب) در شروع غلظت CO_2 برابر صفر است، پس $Q < K$ و واکنش رفت انجام می‌شود تا در نهایت Q به K یا معادلاً غلظت CO_2 به $0.1M$ برسد. منتها مقدار $CaCO_3$ موجود برای این امر کافی نیست و تمام $CaCO_3$ به CaO و CO_2 تجزیه می‌شود بدون آنکه غلظت CO_2 به $1.1m$ برسد و تعادل و رابطه ثابت تعادل برقرار شوند. بنابراین برای تعداد مول‌های نهایی داریم:

$$n_{CaCO_3} = 0mol, \quad n_{CaO} = 0.01mol, \quad n_{CO_2} = 0.01mol$$

ج) در شروع $Q < K$ است پس واکنش رفت را داریم. مقدار $CaCO_3$ موجود برای رساندن غلظت CO_2 به غلظت تعادلی کافیست و تعداد مول‌های نهایی به صورت زیر خواهند بود:

$$n_{CaCO_3} = 0.91mol, \quad n_{CaO} = 1.09mol, \quad n_{CO_2} = 0.1mol$$

د) در شروع $Q > K$ است پس واکنش برگشت را داریم. مقدار CaO موجود برای رساندن غلظت CO_2 به غلظت تعادلی کافیست و تعداد مول‌های نهایی به صورت زیر خواهند بود:

$$n_{CaCO_3} = 1.1mol, \quad n_{CaO} = 0.9mol, \quad n_{CO_2} = 0.1mol$$

ه) در شروع $Q > K$ است پس واکنش برگشت را داریم. مقدار CaO موجود برای رساندن غلظت CO_2 به غلظت تعادلی کافی نیست و تمام CaO مصرف می‌شود بدون آنکه غلظت CO_2 به $0.1m$ برسد و تعادل برقرار شود. تعداد مول‌های نهایی به صورت زیر خواهند بود:

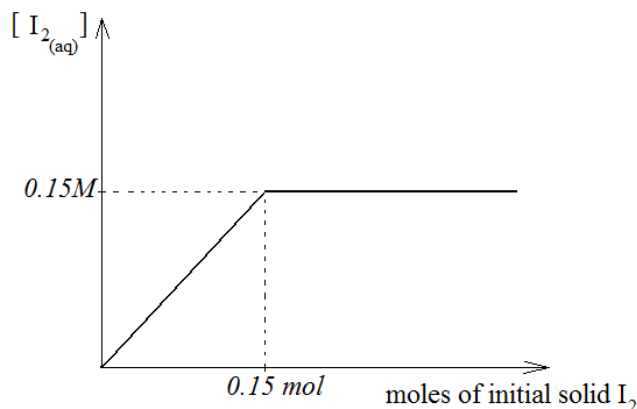
$$n_{CaCO_3} = 1.05mol, \quad n_{CaO} = 0mol, \quad n_{CO_2} = 0.25mol$$

غلظت‌های تعادلی و نحوه رسیدن به تعادل برای واکنش‌های تعادلی معمولاً ساده می‌تواند روی نموداری که محورهای آن غلظت یا تعداد مول (برای مواد جامد یا مایع خالص) مواد دخیل در واکنش است، نمایش داده شود. چنین نمودارهایی معمولاً دو بعدی روی دستگاه مختصات دکارتی (x, y) هستند و بنابراین غلظت یا تعداد مول تنها دو ماده دخیل در واکنش می‌تواند متغیر باشند. بعبارتی چنین نمودارهایی را برای واکنش‌های تعادلی می‌توان بکار برد که تنها شامل دو ماده هستند یا اگر تعداد مواد بیشتری دارند، غلظت‌ها یا تعداد مول مابقی مواد (باستثنای دو مورد در نظر گرفته شده) ثابت یا تقریباً ثابت است. مثال: واکنش تعادلی زیر را به همراه ثابت تعادل داده شده در نظر بگیرید:



x مول ید جامد را در یک لیتر آب خالص می‌ریزیم. در یک نمودار غلظت ید محلول را بر حسب x رسم نمائید.
حل:

باتوجه به بحث‌های ارائه شده قبلی نمودار به صورت زیر خواهد بود:



نمودار غلظت ید محلول بر حسب مول ید جامد اولیه

مثال: واکنش تعادلی زیر را به همراه ثابت تعادل داده شده در نظر بگیرید:



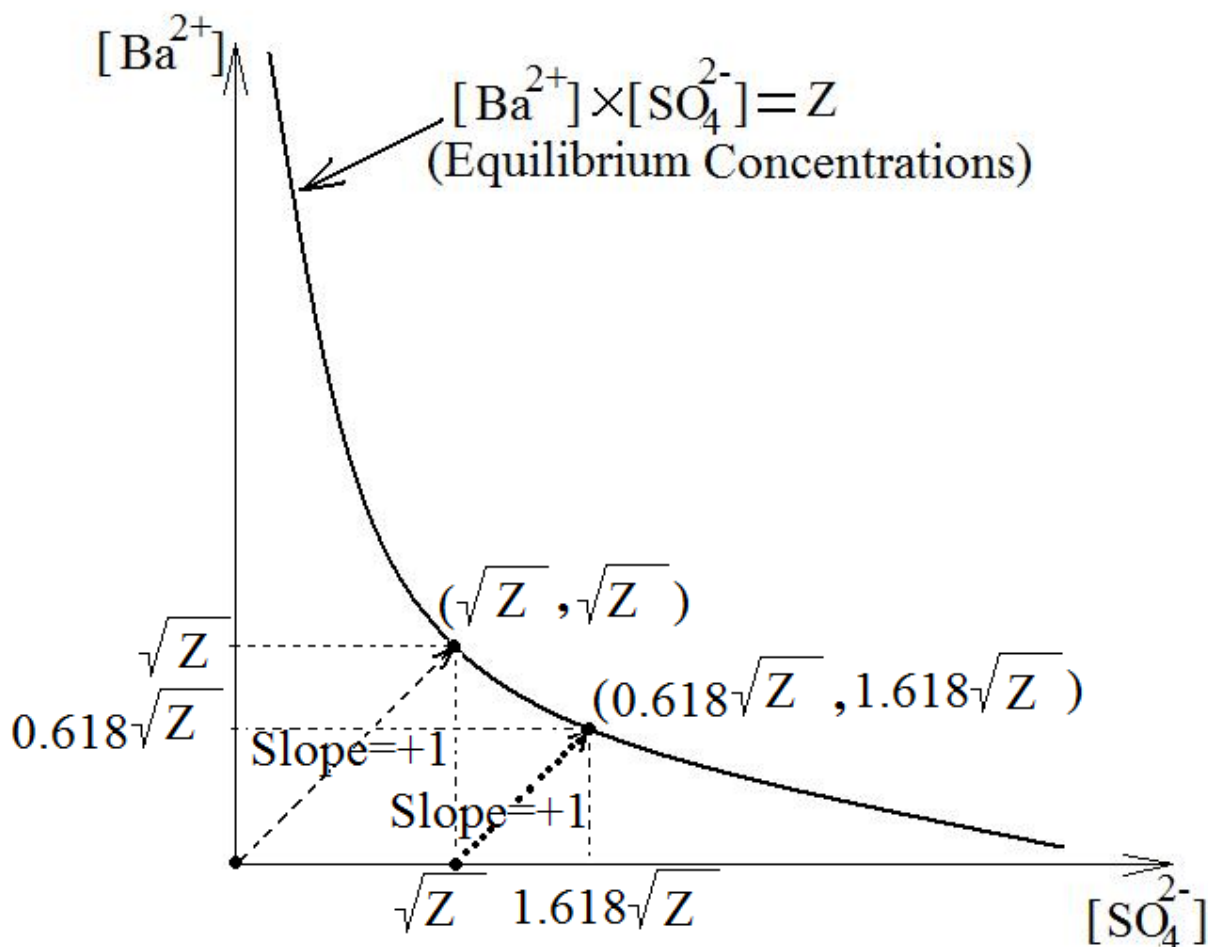
الف) یک نمودار در نظر بگیرید که محور افقی آن غلظت SO_4^{2-} در محلول و محور عمودی آن غلظت Ba^{2+} در محلول باشد. غلظت‌های تعادلی امکان پذیر برای Ba^{2+} و SO_4^{2-} را روی این نمودار به صورت خط پر نمایش دهید.

ب) فرض کنید تعادل با ریختن $BaSO_4$ جامد اضافی به آب خالص برقرار شده باشد. بر روی نمودار قبلی نحوه رسیدن به تعادل را با خط چین نمایش دهید و مختصات نقطه تعادل را معلوم کنید.

ج) فرض کنید تعادل با ریختن $BaSO_4$ جامد اضافی به محلول محتوی SO_4^{2-} با غلظت \sqrt{Z} برقرار شده باشد. بر روی نمودار قبلی نحوه رسیدن سیستم به تعادل را با نقطه چین نمایش دهید و مختصات نقطه تعادل را معلوم کنید.

حل:

الف) غلظت‌های تعادلی امکان پذیر برای Ba^{2+} و SO_4^{2-} ، غلظت‌هایی هستند که در رابطه ثابت تعادل صدق کنند. بعبارتی حاصلضرب آنها برابر Z باشد. با توجه به اینکه $[SO_4^{2-}]$ محور افقی (همان مولفه x) و $[Ba^{2+}]$ محور عمودی (همان مولفه y) است، منحنی $xy = Z$ جواب مسئله است:



ب) در صورتیکه مقداری $BaSO_4$ در آب خالص بریزیم، در لحظه شروع غلظت‌های Ba^{2+} و SO_4^{2-} در محلول صفر خواهند بود و بنابراین $Q = 0 < K = Z$ خواهد بود. نتیجه این، پیشرفت واکنش رفت یا همان حل شدن $BaSO_4$ است تا زمانیکه $Q=K$ شود. موقع حل شدن $BaSO_4$ بازای هر Ba^{2+} یک SO_4^{2-} تولید می‌شود، پس افزایش غلظت‌های Ba^{2+} و SO_4^{2-} در محلول باهم برابر خواهند بود. چون در اول کار غلظت‌های برابری نیز داشتند، در نهایت نیز غلظت‌های آنها با هم برابر خواهد بود. غلظت‌های تعادلی و برابر برای Ba^{2+} و SO_4^{2-} با توجه به رابطه ثابت تعادل برابر \sqrt{Z} خواهد بود. بنابراین مسیر رسیدن به تعادل شروع از نقطه $(0,0)$ در نمودار قبلی و افزایش غلظت‌ها تا نقطه (\sqrt{Z}, \sqrt{Z}) با شیب برابر 1 خواهد بود. این مطلب در نمودار قبلی با خط چین نمایش داده شده است.

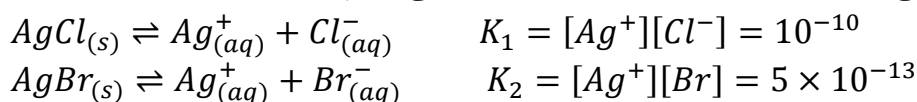
ج) در صورتیکه مقداری اضافی $BaSO_4$ به محلول محتوی SO_4^{2-} با غلظت \sqrt{Z} بریزیم، در لحظه شروع غلظت‌های Ba^{2+} و SO_4^{2-} براساس اطلاعات مسئله 0 و \sqrt{Z} خواهد بود که $Q < K$ نتیجه خواهد داد. بنابراین واکنش رفت یا همان حل شدن $BaSO_4$ صورت خواهد گرفت تا زمانیکه غلظت‌ها به غلظت‌های تعادلی برسند. فرض می‌کنیم اگر x مول بر لیتر $BaSO_4$ حل شود، غلظت‌ها به غلظت‌های تعادلی برسند و در رابطه ثابت تعادل صدق کنند. برای محاسبه x داریم:

$$[Ba^{2+}]_{eq} \times [SO_4^{2-}]_{eq} = Z \Rightarrow x \times (x + \sqrt{Z}) = Z \rightarrow x = 0.618\sqrt{Z}$$

بنابراین غلظت‌های نهایی Ba^{2+} و SO_4^{2-} به ترتیب $0.618\sqrt{Z}$ و $1.618\sqrt{Z}$ خواهند بود و مسیر رسیدن به تعادل شامل شروع از نقطه $(\sqrt{Z}, 0)$ و افزایش غلظت‌های برابر (حل شدن $BaSO_4$ به نسبت مولی برابر Ba^{2+} و SO_4^{2-} تولید می‌کند) تا نقطه $(0.618\sqrt{Z}$ و $1.618\sqrt{Z})$ با شیب برابر 1 خواهد بود. این مطلب در نمودار قبلی با نقطه چین نمایش داده شده است.

همانطور که دیدیم، هنگامیکه با یک واکنش تعادلی سروکار داریم، می‌توانیم با تعریف یک مجهول (مثلاً x) و بیان کلیه غلظت‌های تعادلی برحسب آن یک مجهول و جایگذاری آنها در رابطه ثابت تعادل و حل رابطه بدست آمده، x و غلظت‌های تعادلی را بدست آوریم. در صورتیکه با بیش از یک واکنش تعادلی سروکار داشته باشیم که داری مواد دخیل در واکنش مشترک نباشند، همچنان می‌توانیم هر واکنش تعادلی را به صورت جداگانه در نظر گرفته و از روش یاد شده برای بدست آوردن غلظت‌های تعادلی مربوطه استفاده کنیم. اما در صورتیکه با بیش از یک واکنش تعادلی سروکار داشته باشیم که دارای مواد دخیل در واکنش مشترک باشند (یک یا چند ماده همزمان در دو یا چند واکنش تعادلی شرکت کرده باشند) نمی‌توانیم با واکنش‌های تعادلی به صورت جداگانه و با روش قبلی برخورد کنیم. در برخورد با این مسائل دو روش معمول است. روش اول مشابه روش قبلی است. در روش اول یک متغیر مجهول برای مقدار پیشرفت هر واکنش تعادلی در نظر گرفته می‌شود. مثلاً مقدار پیشرفت واکنش تعادلی اول x ، مقدار پیشرفت واکنش تعادلی دوم y ، مقدار پیشرفت واکنش تعادلی سوم z و... فرض می‌شوند. سپس کلیه غلظت‌های تعادلی برحسب متغیرهای مجهول در نظر گرفته شده (x ، y ، z و...) بصورت همزمان بیان شده و با جایگذاری آنها در روابط ثابت تعادل، رابطه موردنیاز برای تعیین مجهولات بدست می‌آید. مثالهای در ادامه آمده را در نظر بگیرید.

مثال: در یک ظرف محتوی مقادیر اضافی $AgCl$ ، $AgBr$ ، $AgCl$ لیتر آب خالص اضافه می‌نمائیم. تعادلهای زیر را در نظر بگیرید:



غلظت‌های نهایی Ag^+ ، Cl^- و Br^- را در محلول تعیین کنید.
حل:

در اینجا با دو واکنش تعادلی سروکار داریم که در یک ماده دخیل در واکنش (Ag^+) مشترکند. برای بدست غلظت‌های نهایی یا تعادلی، مقدار پیشرفت واکنش اول را x و مقدار پیشرفت واکنش دوم را y فرض می‌نمائیم. عبارتی فرض می‌کنیم بایستی x مول $AgCl$ و y مول $AgBr$ در هر لیتر محلول حل شود تا سیستم به تعادل برسد. از آنجائیکه مقادیر اضافی $AgCl$ و $AgBr$ داریم، نگران تمام شدن این مواد جامد نیستیم. در اینصورت غلظت‌های تعادلی Ag^+ ، Cl^- و Br^- برحسب x ، y بصورت زیر خواهند بود (می‌توانید بگوئید چرا؟!):

$$[Cl^-]_{eq} = x \text{ M}, \quad [Br^-]_{eq} = y \text{ M}, \quad [Ag^+]_{eq} = (x + y) \text{ M}$$

غلظت‌های تعادلی بدست آمده را در رابطه ثابت تعادل جایگذاری می‌کنیم تا روابط زیر حاصل شوند که آنها را (I) و (II) نامیدیم:

$$K_1 = [Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq} = (x + y)x = 10^{-10} \quad \text{رابطه (I)}$$

$$K_2 = [Ag^+]_{eq}[Br^-]_{eq} = (x + y)y = 5 \times 10^{-13} \quad \text{رابطه (II)}$$

با حل دو رابطه (I) و (II) برای x, y, x, y را بدست می‌آوریم. در اینجا مقداری عملیات ریاضی خواهیم داشت که با توجه به نوع رابطه و معادلات موجود انتخاب و پیاده سازی خواهند شد. ما این رابطه را بدین صورت حل می‌کنیم که در ابتدا رابطه (I) را بر رابطه (II) تقسیم می‌کنیم تا بدست آوریم:

$$\frac{I}{II}: \frac{(x+y)x}{(x+y)y} = \frac{10^{-10}}{5 \times 10^{-13}} \Rightarrow \frac{x}{y} = 2 \times 10^2 \Rightarrow x = 200y$$

با جایگذاری x بر حسب y با توجه به رابطه بدست آمده در رابطه I خواهیم داشت:

$$I \text{ رابطه: } (200y + y) \times 200y = 10^{-10} \Rightarrow 201y \times 200y = 10^{-10} \Rightarrow$$

$$y = \sqrt{2.488 \times 10^{-15}} \Rightarrow y = 4.988 \times 10^{-8} \Rightarrow x = 200y = 9.975 \times 10^{-6}$$

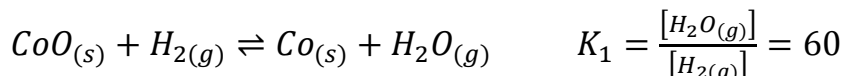
بنابراین غلظت‌های تعادلی به صورت زیر خواهند بود:

$$[Cl^-]_{eq} = x = 9.975 \times 10^{-6} M, [Br^-]_{eq} = y = 4.988 \times 10^{-8} M,$$

$$[Ag^+]_{eq} = x + y = 1.002 \times 10^{-5} M$$

همانطور که دیده می‌شود، روش کلی بدست آوردن غلظت‌های تعادلی برای دو یا چند واکنش تعادلی در ارتباط با هم چندان متفاوت با روش ارائه شده قبلی برای یک واکنش تعادلی نیستند و در واقع تعمیم همان است.

مثال: واکنش‌های تعادلی زیر را در نظر بگیرید:



فرض کنید در یک ظرف صلب 1 لیتری، 1 مول از هریک از مواد $H_2(g)$ و $I_2(g)$ را به همراه مقدار زیادی $CoO(s)$ با هم مخلوط کنیم و اجازه دهیم تا به تعادل برسند. غلظت‌های نهایی مواد گازی شکل و تعداد مول $Co(s)$ تولید شده را بدست آورید.

حل:

دو واکنش تعادلی داریم که در یک ماده شرکت کننده در واکنش ($H_2(g)$) مشترکند. برای بدست آوردن تعداد مول‌های نهایی بایستی ابتدا غلظت‌های نهایی یا همان غلظت‌های تعادلی مواد گازی شکل را بدست آوریم. بدین منظور پیشرفت واکنش اول را $x \text{ mol}$ و واکنش دوم را $y \text{ mol}$ فرض می‌کنیم. در اینصورت خواهیم داشت:

$$n_{Co} = x, n_{H_2O(g)} = x, n_{I_2(g)} = 1 - y, n_{HI(g)} = 2y, n_{H_2(g)} = 1 - x - y$$

باتوجه به اینکه حجم ظرف $1L$ است، تعداد مول مواد گازی شکل همان غلظت آنها بر حسب مولاریته است. غلظت‌های

تعادلی بر حسب x, y را در رابطه ثابت تعادل جایگذاری می‌کنیم. تا روابط زیر را بدست آوریم (روابط (I) و (II)):

$$K_1 = \frac{[H_2O(g)]_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}} = \frac{x}{1-x-y} = 60 \quad \text{رابطه (I)}$$

$$K_2 = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = \frac{(2y)^2}{(1-x-y)(1-y)} = 50 \quad \text{رابطه (II)}$$

بایستی روابط (I) و (II) را برای بدست آوردن x, y حل نمائیم. بدین منظور از رابطه (I)، x را بر حسب y بدست می‌آوریم و در رابطه (II) جایگذاری می‌کنیم. داریم:

$$(I) \text{ رابطه: } \frac{x}{1-x-y} = 60 \Rightarrow x = 60(1-x-y) \Rightarrow 61x = 60(1-y) \Rightarrow x = \frac{60(1-y)}{61}$$

جایگذاری در رابطه (II):

$$\frac{(2y)^2}{(1 - \frac{60}{61}(1-y) - y)(1-y)} = 50 \Rightarrow \frac{4y^2}{(1-y - \frac{60}{61}(y^2 - 2y + 1) - y + y^2)} = 50$$

$$\Rightarrow 4y^2 = 50 \left(\frac{1}{61}y^2 - \frac{2}{61}y + \frac{1}{61} \right) \Rightarrow 194y^2 + 100y - 50 = 0$$

$$\Rightarrow y_1 = -0.827, y_2 = -0.3116$$

جواب قابل قبول y_2 و نه y_1 است (چرا؟!). براساس y_2 بعنوان مقدار y ، مقدار x را به صورت زیر بدست می آوریم:

$$x = \frac{60(1-y)}{61} = 0.6771$$

براساس مقادیر x و y ، مقادیر غلظت‌های تعادلی مواد گازی شکل به صورت زیر بدست می آید:

$$[H_2O(g)]_{eq} = x = 0.6771M, [HI(g)]_{eq} = 2y = 0.6232M,$$

$$[H_2(g)]_{eq} = 1 - x - y = 0.0113M, [I_2(g)]_{eq} = 1 - y = 0.6884M$$

تعداد مول نهایی $Co(s)$ برابر x یا همان 0.6771 خواهد بود.

روش دوم برای بدست آوردن غلظت‌های تعادلی در دو یا چند واکنش تعادلی که در یک یا چند ماده دخیل در واکنش باهم مشترکند، بدین صورت است که خود غلظت‌های تعادلی یا نهایی کلیه مواد دخیل در واکنش‌های تعادلی را مجهول فرض نمائیم و سپس بادر نظر گرفتن رابطه ثابت تعادل بین آنها و یافتن رابطه موردنیاز دیگر باتوجه به شرایط مسئله، غلظت‌های تعادلی را بدست آوریم. در مورد این روش بعداً در شیمی تجزیه و مبحث حل سیستماتیک مفصلاً صحبت خواهیم کرد. فعلاً چند مثال ساده را در اینمورد در نظر می گیریم.

مثال: در یک ظرف محتوی مقادیر اضافی $AgCl, AgBr, I, AgBr, AgCl$ لیتر آب خالص اضافه می‌نمائیم. تعادلهای زیر را در نظر بگیرید:



غلظت‌های نهایی Ag^+, Cl^- و Br^- را در محلول تعیین کنید.

حل:

$[Ag^+]_{eq}, [Cl^-]_{eq}$ و $[Br^-]_{eq}$ را بعنوان مجهولات در نظر می‌گیریم. سه مجهول داریم، بایستی سه رابطه بین آنها در

نظر بگیریم تا بتوانیم سه مجهول را بدست آوریم. دو رابطه همان رابطه‌های ثابت تعادل است:

$$K_1 = [Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq} = 10^{-10}$$

$$K_2 = [Ag^+]_{eq}[Br^-]_{eq} = 5 \times 10^{-3}$$

رابطه سوم می‌توان براین اساس بدست آید که حل شدن $AgCl$ بازای هر Cl^- ، یک Ag^+ و حل شدن $AgBr$ بازای هر

Br^- ، یک Ag^+ تولید می‌کند. بنابراین تعداد Ag^+ موجود در محلول برابر مجموع تعداد Cl^- و تعداد Br^- موجود در

محلول خواهد بود و به تبع آن برای غلظت‌ها خواهیم داشت:

$$[Ag^+]_{eq} = [Cl^-]_{eq} + [Br^-]_{eq}$$

حال $[Cl^-]_{eq}$ و $[Br^-]_{eq}$ را از روابط ثابت تعادل برحسب $[Ag^+]_{eq}$ بدست می‌آوریم و در رابطه قبلی جایگذاری می

کنیم. داریم:

$$[Ag^+]_{eq} = \frac{10^{-10}}{[Ag^+]_{eq}} + \frac{5 \times 10^{-13}}{[Ag^+]_{eq}} \Rightarrow [Ag^+]_{eq}^2 = 10^{-10} + 5 \times 10^{-13} \Rightarrow$$

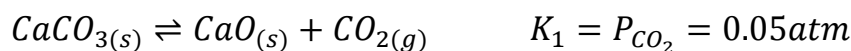
$$[Ag^+]_{eq} = 1.002 \times 10^{-5} M$$

برای تعیین $[Cl^-]_{eq}$ و $[Br^-]_{eq}$ به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$[Cl^-]_{eq} = \frac{10^{-10}}{[Ag^+]_{eq}} = 9.98 \times 10^{-6} M, [Br^-]_{eq} = \frac{5 \times 10^{-13}}{[Ag^+]_{eq}} = 4.99 \times 10^{-8} M$$

غلظت‌های تعادلی بدست آمده برابر غلظت‌های تعادلی حاصله از کاربرد روش اول هستند.

مثال: دو واکنش تعادلی زیر را به‌همراه مقادیر ثابت تعادل‌هایشان در نظر بگیرید:



در یک ظرف با حجم ثابت مقادیر زیادی $CaCO_{3(s)}$ ، $CaO_{(s)}$ و $C_{(s)}$ با همدیگر مخلوط می‌کنیم و اجازه می‌دهیم تا به تعادل برسند. فشارهای نهایی CO و CO_2 را در مخلوط در حال تعادل بدست آورید.

حل:

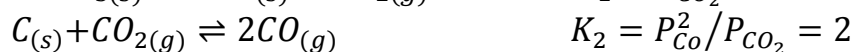
P_{CO} و P_{CO_2} را مجهول فرض می‌کنیم. با توجه به روابط ثابت تعادل داریم:

$$K_1 = P_{CO_2} = 0.05 atm$$

$$K_2 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 2 \Rightarrow P_{CO}^2 = 2 \times 0.05 \Rightarrow P_{CO} = 0.316 atm$$

در اینجا نیز در صورت حضور مواد جامد یا مایع خالص بایستی مراقب باشیم که تمام شدن یا تمام نشدن ماده جامد یا مایع خالص را لحاظ کنیم. در صورتیکه ماده جامد یا مایع خالص بطور کامل مصرف شود، واکنش تعادلی مربوطه در حالت تعادل نخواهد بود و رابطه ثابت تعادل لزوماً برقرار نخواهد بود و نمی‌تواند بعنوان رابطه‌ای برای تعیین غلظت‌های نهایی بکار برده شود. تحت این شرایط بایستی غلظت‌های نهایی برحسب تعداد مول جامد یا مایع خالص موجود و روابط ثابت تعادل واکنش‌های تعادلی که به تعادل می‌رسند، تعیین شوند.

مثال: دو واکنش تعادلی زیر را به‌همراه مقادیر ثابت تعادل‌هایشان در دمای $1000K$ در نظر بگیرید:



در یک ظرف با حجم ثابت $1L$ ، $1mmol$ از هریک مواد $CaCO_{3(s)}$ ، $CaO_{(s)}$ و $C_{(s)}$ را باهم مخلوط می‌کنیم و اجازه می‌دهیم تا به تعادل برسند. فشار نهایی CO و CO_2 و تعداد مول نهایی $CaCO_3$ ، CaO و C را بدست آورید.

حل:

در ابتدا فرض می‌کنیم مقدار کافی از هریک از مواد جامد برای برقراری هر دو تعادل وجود دارد. براین اساس فشارهای تعادلی نهایی را برای CO و CO_2 بصورت زیر بدست می‌آوریم:

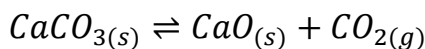
$$P_{CO_2} = K_1 = 0.05 atm, P_{CO} = \sqrt{2 \times 0.05} \Rightarrow P_{CO} = 0.316 atm$$

براساس فشارهای تعادلی CO و CO_2 و حجم و دمای ظرف، تعداد مول CO و CO_2 را تعیین می‌کنیم:

$$n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} V}{RT} = \frac{0.05 \times 1}{0.0821 \times 1000} = 6.1 \times 10^{-4} mol,$$

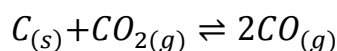
$$n_{CO} = \frac{P_{CO} V}{RT} = \frac{0.316 \times 1}{0.0821 \times 1000} = 3.85 \times 10^{-3} mol$$

بر اساس تعداد مول CO_2 و CO تعیین می‌کنیم که چه مقدار از هر یک جامد ها مصرف یا تولید شده است. بدین منظور مثلاً بدین صورت می‌توانیم عمل کنیم:



شروع: $1 \quad 1 \quad -$

پایان: $1-x \quad 1+x \quad x-y$



شروع: $1 \quad - \quad -$

پایان: $1-y \quad x-y \quad 2y$

بعبارتی فرض نمودیم $x \text{ mmol}$ جامد $CaCO_3$ و $y \text{ mmol}$ جامد $C_{(s)}$ مصرف شده است و بر این اساس تعداد مول CO_2 ، $CaCO_3$ و CO را بر حسب x و y بدست آوردیم. پس داریم:

$$n_{CO_2} = x - y = 0.61 \text{ mmol}, \quad n_{CO} = 2y = 3.85 \text{ mmol}$$

پس:

$$x = 2.535 \text{ mmol}, \quad y = 1.925 \text{ mmol}$$

همانطور که مشاهده می‌شود برای آنکه هر دو واکنش به تعادل برسند، نیازمند مصرف 2.535 mmol $CaCO_3$ و 1.925 mmol $C_{(s)}$ هستیم، درحالیکه ما تنها 1 mmol از هر کدام از $CaCO_3$ و $C_{(s)}$ داریم. بنابراین یکی از این جامدات بطور کامل مصرف خواهد شد و یکی از واکنش‌های تعادلی به تعادل نخواهد رسید.

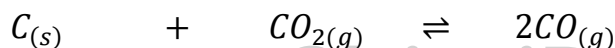
فرض می‌کنیم $CaCO_{3(s)}$ بطور کامل مصرف می‌شود و واکنش اول به تعادل نمی‌رسد، درحالیکه مقداری $C_{(s)}$ باقی می‌ماند و واکنش دوم به تعادل می‌رسد. ممکن است این فرض ما اشتباه باشد، اما در نهایت مشکلی پیش نخواهد آمد، چرا که اگر فرض اشتباه باشد، ما به تناقض خواهیم رسید و متوجه اشتباه خود خواهیم شد و در نتیجه فرض خود را تغییر خواهیم داد. در صورتیکه تمام $CaCO_{3(s)}$ بطور کامل مصرف شود، 1 mmol گاز CO_2 تولید خواهد شد. فشار نهایی گاز CO_2 بایستی مساوی و یا کمتر از 0.05 atm باشد، چرا که در غیر اینصورت برای واکنش اول $Q > K$ خواهد بود و در نتیجه واکنش برگشت و تولید $CaCO_{3(s)}$ را خواهیم داشت که با فرض تمام شدن $CaCO_{3(s)}$ ناسازگار است. باتوجه به اینکه فشار 0.05 atm تحت شرایط سیستم توسط $6.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ گاز CO_2 تولید می‌شود، بایستی حداقل $1 - 0.61 = 0.39 \text{ mmol}$ گاز CO_2 در واکنش تعادلی دوم مصرف شود و به تبع آن حداقل 0.39 mmol جامد C مصرف و حداقل 0.78 mmol گاز CO تولید خواهد شد. بنابراین داریم:

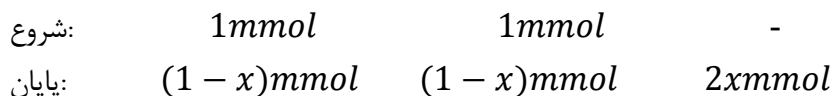
$$n_{CO_2} \leq 0.61 \text{ mmol} \Rightarrow P_{CO_2} \leq 0.05 \text{ atm}, \quad n_{CO} \geq 0.78 \text{ mmol} \Rightarrow P_{CO} \geq 0.064 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \geq \frac{(0.064)^2}{0.05} = 0.082$$

بنابراین مقدار $\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 2$ باتوجه به فرض در نظر گرفته شده مجاز است. فرض می‌کنیم واکنش دوم بایستی باندازه x

پیشرفت کند تا به تعادل برسد. خواهیم داشت:





فشارهای CO و CO_2 برحسب x به صورت زیر خواهند بود:

$$P_{CO_2} = 0.082(1-x) , P_{CO} = 0.082 \times 2x$$

با جایگذاری فشارهای نهایی برحسب در رابطه ثابت تعادل واکنش دوم، x را بدست می آوریم:

$$\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 2 \Rightarrow \frac{(0.082 \times 2x)^2}{0.082(1-x)} = 2 \Rightarrow \frac{x^2}{1-x} = 6.09 \Rightarrow x_1 = -6.964, x_2 = 0.8744$$

براساس x محاسبه شده تعداد مول نهایی هریک از مواد به صورت زیر خواهد بود:

$$n_{CaCO_3} = 0mol, \quad n_{CaO} = 1mmol, \quad n_{CO_2} = 0.1256mmol$$

$$n_{CO} = 1.7488mmol, \quad n_C = 0.1256mmol$$

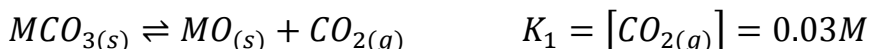
در مورد فشارهای جزئی CO و CO_2 خواهیم داشت:

$$P_{CO_2} = 0.0103atm , P_{CO} = 0.1436atm$$

مقادیر بدست آمده با فرض اعمال شده همخوانی دارند و بنابراین فرض و محاسبات انجام شده و به تبع آن جوابهای حاصله همگی قابل قبول اند.

ممکن بود فرض کنیم که تمام $C(s)$ مصرف می شود و واکنش دوم به تعادل نمی رسد، اما مقداری از $CaCO_3(s)$ باقی می ماند و واکنش اول به تعادل می رسد. در اینصورت به تناقض می رسیدیم. آیا می توانید بگوئید چرا؟! همچنین ممکن بود فرض کنیم که هم $C(s)$ و هم $CaCO_3(s)$ بطور کامل مصرف می شوند و در نهایت هیچ یک از دو واکنش به تعادل نمی رسند. مجدداً به تناقض می رسیدیم. آیا می توانید بگوئید چرا؟!

مثال: واکنشهای تعادلی زیر را به همراه مقادیر ثابت تعادل داده شده در نظر بگیرید:



فرض کنید مقداری از مواد حاضر در واکنش را در یک ظرف صلب 1 لیتری در دمای ثابت قرار می دهیم. حالت نهایی سیستم (تعداد مولهای هریک از اجزاء سیستم) را برای هریک از موارد زیر (تعداد مولها در لحظه شروع برای هر مورد داده شده اند) بدست آورید.

الف) $1 mol \dot{M}CO_3$ و $1 mol MCO_3$

ب) $1 mol \dot{M}O$ و $1 mol MO$ و $1 mol \dot{M}CO_3$ و $1 mol MCO_3$

ج) $1 mol \dot{M}O$ و $1 mol MCO_3$

د) $1 mol MO$ و $1 mol \dot{M}CO_3$

حل:

الف) در شروع غلظت CO_2 برابر صفر است، پس برای هر دو واکنش $Q < K$ و هر دو در جهت رفت انجام خواهند شد تا زمانیکه غلظت CO_2 به $0.01M$ برسد. در این لحظه برای واکنش دوم (تجزیه $\dot{M}CO_3$) $Q = K$ و تعادل برقرار شده است، اما برای واکنش اول $Q < K$ و واکنش اول همچنان در جهت رفت انجام خواهد شد و CO_2 تولید خواهد کرد و سعی خواهند کرد که غلظت CO_2 را به $0.03M$ برسانند. بخاطر انجام واکنش اول در جهت رفت غلظت CO_2 به بالای $0.01M$

خواهد رفت و در نتیجه برای واکنش دوم $Q > K$ خواهد شد و واکنش دوم در جهت برگشت انجام خواهد شد و سعی خواهد کرد تا غلظت CO_2 را به $0.01M$ برساند. تحت این شرایط برای واکنش اول مصرف MCO_3 و برای واکنش دوم مصرف $\dot{M}O$ تولیدی در لحظات شروع را خواهیم داشت. بالطبع $\dot{M}O$ زودتر تمام شده (چرا؟!) و واکنش دوم نخواهد توانست که به تعادل برسد، درحالیکه واکنش اول به تعادل خواهد رسید و در نهایت تعداد مولها به صورت زیر خواهند بود:

$$n_{MCO_3} = 0.97mol, n_{MO} = 0.03mol, n_{\dot{M}CO_3} = 1mol, \\ n_{\dot{M}O} = 0mol, n_{CO_2} = 0.03mol, [CO_2] = 0.03M$$

در نهایت برای واکنش اول تعادل برقرار شده و $Q = K$ است، درحالیکه برای واکنش دوم $Q > K$ است و تعادل برقرار نیست و نمی تواند هم برقرار شود، چرا که $\dot{M}O$ برای انجام واکنش برگشت وجود ندارد.

ب) بحث های مربوطه مشابه حالت (الف) است، منتها در اینجا $\dot{M}O$ کافی برای مصرف تمام CO_2 تولید شده توسط تجزیه MCO_3 که نسبت به غلظت های تعادلی CO_2 در واکنش تعادلی دوم مازاد است، وجود دارد. بنابراین در اینجا زودتر تمام خواهد شد و واکنش اول نخواهد توانست که به تعادل برسد، درحالیکه واکنش دوم به تعادل خواهد رسید و در نهایت تعداد مولها به صورت زیر خواهند بود:

$$n_{MCO_3} = 0mol, n_{MO} = 2mol, n_{\dot{M}CO_3} = 1.99mol, \\ n_{\dot{M}O} = 0.01mol, n_{CO_2} = 0.01mol, [CO_2] = 0.01M$$

در حالت نهایی سیستم، واکنش اول به تعادل نرسیده ($Q < K$) و نمی تواند هم برسد (چرا؟!)

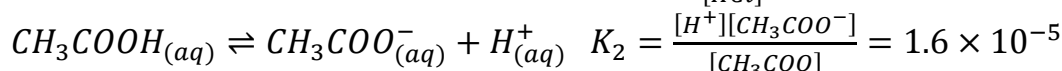
ج) بحث های مربوطه برای یافتن جواب به خواننده واگذار می شود. جواب نهایی بدین صورت خواهد بود:

$$n_{MCO_3} = 0mol, n_{MO} = 1mol, n_{\dot{M}CO_3} = 0.99mol, \\ n_{\dot{M}O} = 0.01mol, n_{CO_2} = 0.01mol, [CO_2] = 0.01M$$

د) بحث های مربوطه برای یافتن جواب به خواننده واگذار می شود. جواب نهایی بدین صورت خواهد بود:

$$n_{MCO_3} = 0mol, n_{MO} = 1mol, n_{\dot{M}CO_3} = 0.99mol, \\ n_{\dot{M}O} = 0.01mol, n_{CO_2} = 0.01mol, [CO_2] = 0.01mol$$

همانطور که قبلاً در بخش "تعادل در واکنش و ترمودینامیک (مقدماتی)" اشاره نمودیم، تعیین کمی یا غیر کمی یا مابین بودن واکنش ها و در نظر گرفتن آن می تواند در انجام محاسبات مربوط به محاسبه غلظت های تعادلی مفید واقع شود. بعنوان مثال فرض کنید ماده ای با غلظت اولیه بالا در سیستم حضور دارد و تنها در واکنش های غیر کمی شرکت می کند. بعلا شرکت این ماده در واکنش های غیر کمی، غلظتت نباید چندان تغییر کند یا عبارتی از تغییر غلظتت بخاطر شرکت در واکنش های تعادلی می توان صرف نظر نمود و غلظت اولیه و تعادلی (نهایی) را بری آن می توان تقریباً یکسان در نظر گرفت. دقت کنید که مقدار پیشرفت واکنش های غیر کمی ولو اگر ناچیز هم باشد، تعیین کننده اصلی غلظت های نهایی موادی است که تنها در واکنش های غیر کمی با غلظت اولیه برابر صفر شرکت کرده اند. مثال های در ادامه آمده را در نظر بگیرید. مثال: واکنش های تعادلی زیر به همراه مقادیر ثابت تعادل داده شده را در حلال آب در نظر بگیرید:



1 مول HCl و 1 مول اسیداستیک (CH_3COOH) در مقداری آب خالص حل می‌نمائیم و با افزودن آب مقطر حجم محلول را به 1 لیتر می‌رسانیم. غلظت‌های نهایی $HCl(aq)$ ، $H^+(aq)$ ، $Cl^-(aq)$ ، $CH_3COOH(aq)$ ، $CH_3COO^-(aq)$ و $OH^-(aq)$ را بیابید.

حل:

واکنش اول (تفکیک HCl به H^+ و Cl^-) کمی است و می‌توان فرض نمود تقریباً بطور کامل انجام می‌شود، درحالی‌که واکنش‌های دوم و سوم (تفکیک اسیداستیک به H^+ و استات و تفکیک آب به H^+ و OH^-) غیرکمی هستند و در جهت رفت پیشرفت ناچیزی خواهند داشت. بنابراین HCl 1M اولیه تقریباً بطور کامل به $H^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ تفکیک خواهند شد و 1 مولار H^+ و 1 مولار Cl^- تولید خواهد کرد. درحالی‌که CH_3COOH 1M اولیه تنها در یک واکنش غیرکمی با $K_2 = 1.6 \times 10^{-5}$ شرکت می‌کند و بنابراین احتمالاً از تغییر غلظت آن بخاطر شرکت در واکنش‌های تعادلی می‌توان صرف نظر نمود و غلظت نهایی آن را می‌توان تقریباً همان 1M اولیه در نظر گرفت. همچنین از H^+ تولید شده بخاطر تفکیک CH_3COOH بعلت غیر کمی بودن می‌توان در مقابل 1 مولار H^+ ناشی از تفکیک HCl صرف نظر کرد. پس خواهیم داشت:

$$[H^+]_{eq} \approx 1M, [Cl^-]_{eq} \approx 1M, [CH_3COOH]_{eq} \approx 1M$$

دقت داشته باشید که H^+ در سیستم یاد شده در دو واکنش کمی شرکت می‌کند (واکنش‌های دوم و سوم در جهت برگشت کمی هستند (چرا؟!)) و H^+ را بعنوان ماده اولیه مصرف می‌کنند، منتها دیگر مواد اولیه موردنیاز این واکنش‌های کمی (CH_3COO^- برای واکنش دوم و OH^- برای واکنش سوم) در ابتدا در سیستم موجود نیستند و برای تولید نیازمند انجام واکنش‌های غیرکمی هستند که خود تولید کننده H^+ هستند، پس نگرانی از بابت مصرف شدن H^+ تولیدی در واکنش اول در دو واکنش کمی یاد شده وجود ندارد.

براساس غلظت‌های تعادلی در نظر گرفته شده برای H^+ ، Cl^- و CH_3COOH و روابط ثابت تعادل، غلظت‌های تعادلی را برای گونه‌های دیگر به صورت زیر می‌یابیم:

$$[HCl]_{eq} = \frac{[H^+]_{eq}[Cl^-]_{eq}}{K_1} = \frac{1 \times 1}{10^6} = 10^{-6}M$$

$$[CH_3COO^-]_{eq} = K_2 \times \frac{[CH_3COOH]_{eq}}{[H^+]_{eq}} = 1.6 \times 10^{-5} \times \frac{1}{1} = 1.6 \times 10^{-5}M$$

$$[OH^-] = \frac{K_3}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{1} = 10^{-14}M$$

همانطور که می‌بینید، CH_3COO^- و OH^- که در ابتدا غلظت اولیه‌ای برابر صفر دارند و تنها بر اثر واکنش‌های غیرکمی تولید می‌شوند، در حالت نهایی غلظت ناچیزی دارند که مقدار همان غلظت ناچیز نیز براساس مقدار پیشرفت ناچیز واکنش‌های غیرکمی تولید کننده آنها تعیین می‌شوند. HCl نیز در حالت نهایی مقدار ناچیزی دارد، بدین علت که ماده اولیه یک واکنش کمی است و بنابراین تقریباً بطور کامل مصرف می‌شود. (یا معادلاً می‌توان فرض نمود که محصول واکنش غیرکمی $H^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons HCl(aq)$ است و بنابراین مقدار ناچیزی از آن تولید خواهد شد).

غلظت‌های تعادلی بدست آمده درستی فرض‌های ما را تأیید می‌کنند. از HCl 1M اولیه در نهایت $10^{-6}M$ HCl باقی می‌ماند که این بدین معنی است که پیشرفت واکنش اول 99.9999% است (چرا؟!)) و تقریباً کامل گرفتن آن کار درستی بوده است. بطور مشابه براساس غلظت‌های بدست آمده می‌توان ادعا نمود که پیشرفت واکنش‌های دوم و سوم برای تغییر غلظت H^+ و CH_3COO^- قابل صرف نظر کردن است و صرف نظر کردن از آنها برای محاسبه $[H^+]_{eq}$ و

$[CH_3COO^-]_{eq}$ در اول کار بجا و درستی بوده است. (چگونه بحث می کنید؟!)). در نهایت یادآور می شویم که آب در اینجا حلال است و غلظت آن تقریباً ثابت و مستقل از واکنش های تعادلی موجود در محلول فرض می شود و از آوردن غلظت در روابط ثابت تعادل خودداری می کنیم.

مثال: واکنش تعادلی زیر را در نظر بگیرید:



برای هر یک از محلول های زیر غلظت تعادلی $H^+_{(aq)}$ و $OH^-_{(aq)}$ را بدست آورید. تفکیک $HCl_{(aq)}$ به $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ و تفکیک $NaOH_{(aq)}$ به $Na^+_{(aq)}$ و $OH^-_{(aq)}$ را کامل (100%) در نظر بگیرید.

الف) محلول محتوی $HCl\ 1M$

ب) محلول محتوی $NaOH\ 1M$

ج) محلول محتوی $HCl\ 1M$ و $NaOH\ 1M$

د) محلول محتوی $HCl\ 1M$ و $NaOH\ 0.5M$

حل:

الف) تفکیک کامل $HCl_{(aq)}$ به $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ ، $H^+_{(aq)}\ 1M$ و $Cl^-_{(aq)}\ 1M$ تولید خواهد کرد. H^+ علاوه بر تفکیک HCl می تواند از تفکیک H_2O نیز تولید شود که بعلمت غیر کمی بودن می توان از آن صرف نظر نمود. همچنین H^+ در واکنش کمی مربوط به عکس تفکیک آب یعنی



شرکت می کند منتها بعلمت عدم حضور OH^- اولیه (OH^- برای وجود نیازمند تفکیک غیر کمی آب است)، تغییر غلظتی از این بابت نیز برای H^+ نخواهیم داشت. بنابراین خواهیم داشت:

$$[H^+]_{eq} \approx 1M \Rightarrow [OH^-]_{eq} = \frac{K}{[H^+]_{eq}} = \frac{10^{-14}}{1} = 10^{-14}M$$

دقت کنید که غلظت تعادلی OH^- که فقط از پیشرفت واکنش غیر کمی تفکیک آب به H^+ و OH^- حاصل می شود، برابر با $10^{-14}M$ بدست آمد. بنابراین H^+ تولیدی در این واکنش نیز $10^{-14}M$ است (تفکیک H_2O به H^+ و OH^- بازای هر H^+ ، یک OH^- تولید می کند) و اهمیتی در مقابل H^+ تولیدی از واکنش اول (یعنی $1M$) ندارد، درست همانگونه که در ابتدای کار فرض نمودیم.

ب) با بحثی مشابه به بحث (الف) می توان غلظت های تعادلی زیر را برای $H^+_{(aq)}$ و $OH^-_{(aq)}$ نتیجه گرفت (این کار را خودتان انجام دهید):

$$[OH^-]_{eq} = 1M, [H^+]_{eq} = 10^{-14}M$$

ج) تفکیک کامل HCl به H^+ و Cl^- ، $H^+\ 1M$ و $Cl^-\ 1M$ تولید خواهد کرد. از طرفی دیگر تفکیک کامل $NaOH$ به Na^+ و OH^- ، $Na^+\ 1M$ و $OH^-\ 1M$ تولید خواهد کرد. H^+ و OH^- محصولات یک واکنش غیر کمی و بنابراین مواد اولیه یک واکنش کمی هستند (عکس واکنش های کمی، غیر کمی و عکس واکنش های غیر کمی، کمی است). پس به صورت زیر تقریباً بطور کامل باهم واکنش می دهند:



شروع: $1M$ $1M$ -

$$\begin{array}{cc} 0 & 0 \\ \text{پایان: } \varepsilon & \varepsilon \end{array}$$

فرض نمودیم که تمام H^+ و OH^- در حد امکان باهم واکنش دهند (در اینجا چون H^+ و OH^- به نسبت مقادیر استوکیومتری هستند، هر دو بطور کامل تمام می‌شوند) و سپس بر اثر پیشرفت ناچیز واکنش برگشت باندازه ε (یک مقدار قابل اغماض) تولید شوند. برای محاسبه ε داریم:

$$K = [H^+]_{eq}[OH^-]_{eq} = 10^{-14} \Rightarrow \varepsilon \times \varepsilon = 10^{-14} \Rightarrow \varepsilon = 10^{-7}M$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$[H^+]_{eq} = 10^{-7}M, [OH^-]_{eq} = 10^{-7}M$$

د) تفکیک کامل HCl به H^+ $1M$ و Cl^- $1M$ و تفکیک کامل $NaOH$ به OH^- $0.5M$ و Na^+ $0.5M$ تولید خواهد کرد. بعلت واکنش کمی H^+ با OH^- به صورت $H^+ + OH^- \Rightarrow H_2O$ بطور کامل مصرف شده و از H^+ $0.5M$ باقی خواهد ماند. بنابراین H^+ $0.5M$ و واکنش غیرکمی تفکیک آب به H^+ و OH^- را خواهیم داشت که بایستی به تعادل برسد. براین اساس، غلظت نهایی تعادلی به صورت زیر خواهند بود (چرا؟!):

$$[H^+]_{eq} = 0.5M, [OH^-]_{eq} = \frac{K}{[H^+]_{eq}} = \frac{10^{-14}}{0.5} = 2 \times 10^{-14}M$$

در نهایت بایستی متذکر شویم که صرف نظر کردن از تغییر غلظت مواد با غلظت اولیه غیرصفر که تنها در واکنش‌های غیرکمی شرکت می‌کنند و یا بطور کلی تقریباً کامل یا تقریباً انجام ناپذیر گرفتن واکنش‌ها و فرض بازده 100% یا بازده 0% گرچه معمولاً صادق است، اما بهتر است در حالت کلی چک شود. چرا که برای برخی موارد بخصوص زمانی که غلظت اولیه موادی که در واکنش‌ها غیرکمی شرکت می‌کنند، ناچیز است، ممکن است صرف نظر کردن از تغییر غلظت درست نباشد. مثلاً واکنش غیرکمی زیر را در نظر بگیرید:



غلظت اولیه A را C_0 و مقدار پیشرفت واکنش را ε فرض می‌نمائیم. به تبع آن برای غلظت‌های تعادلی خواهیم داشت:

$$[A]_{eq} = C_0 - \varepsilon, [B]_{eq} = \varepsilon, [C]_{eq} = \varepsilon$$

$$K = \frac{[B][C]}{[A]} = \frac{\varepsilon \times \varepsilon}{C_0 - \varepsilon} = \frac{\varepsilon^2}{C_0 - \varepsilon} \Rightarrow \varepsilon^2 + K\varepsilon - KC_0 = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \frac{-k - \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2}, \varepsilon_2 = \frac{-k + \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2}$$

ε_1 غیرقابل قبول است و ε_2 را می‌پذیریم (چرا؟!). سپس نسبت ε_2 به C_0 را بدست می‌آوریم:

$$\frac{\varepsilon_2}{C_0} = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2C_0}$$

براساس این رابطه می‌توان نشان داد که برای هر $K \ll 1$ ، با افزایش C_0 نسبت $\frac{\varepsilon}{C_0}$ به صفر و با کاهش C_0 نسبت ε به C_0 به یک نزدیک می‌شود (این مطلب را با جایگذاری امتحان کنید). بنابراین در غلظت اولیه ناچیز برای A نمی‌توان از ε در مقابل C_0 صرف نظر کرد یا عبارتی نمی‌توان از تغییر غلظت A بخاطر شرکت در واکنش غیرکمی صرف نظر نمود.

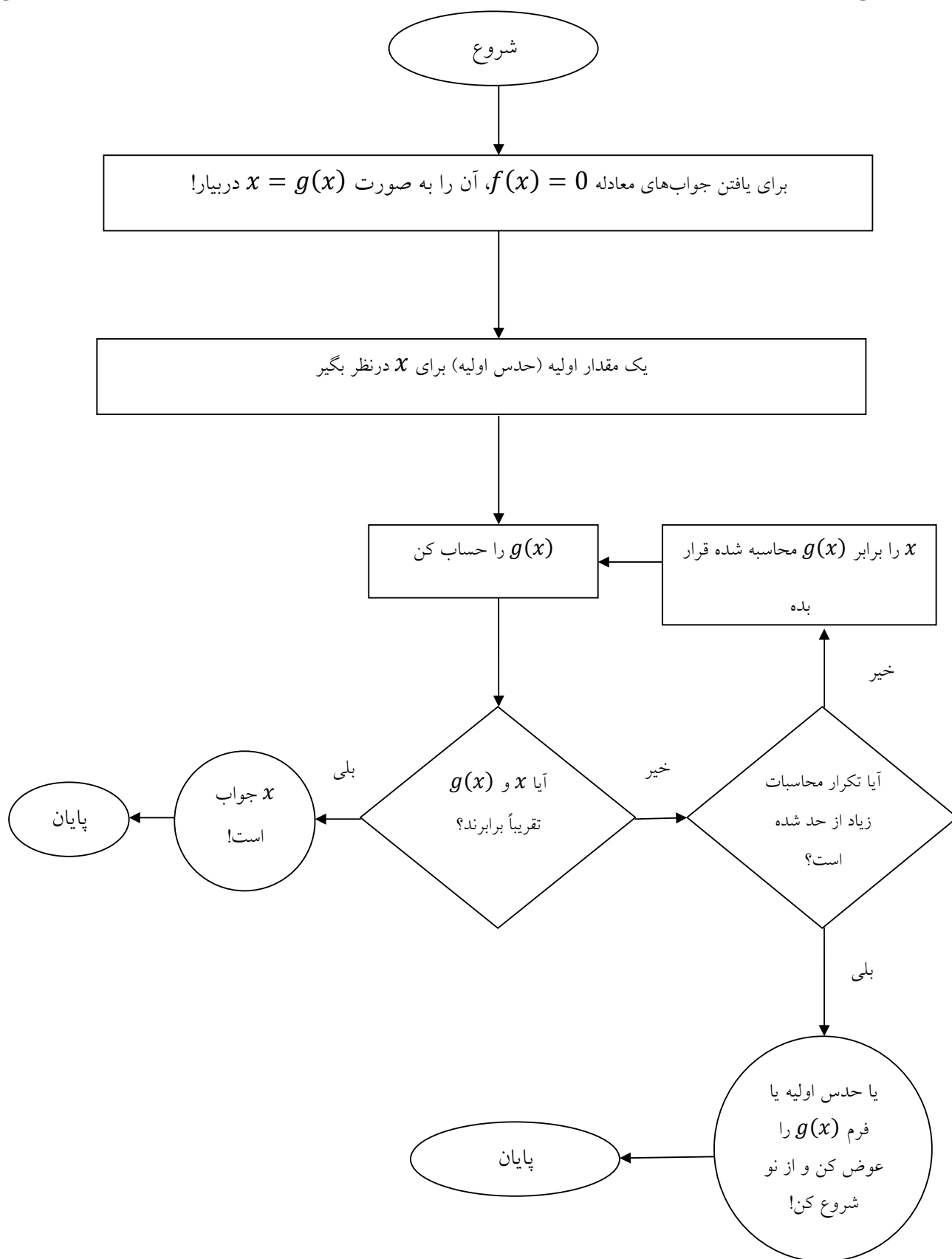
در حالت کلی صرف نظر کردن‌ها را انجام می‌دهیم و براساس صرف نظر کردن‌ها مسئله را ساده‌تر کرده و جواب نهایی مثلاً غلظت‌های تعادلی یا نهایی را بدست می‌آوریم. سپس براساس جواب‌های بدست آمده درستی صرف نظر کردن‌های اعمال شده را چک می‌کنیم. اگر برقرار بودند که مسئله بدرستی حل شده است و اگر برقرار نبودند، مسئله را بدون اعمال صرف نظر

کردن‌ها حل می‌نمائیم. مثلاً در مثال قبل از ϵ بدست آمده را با مقدار C_0 صرف‌نظر می‌کنیم و براین اساس مسئله را حل نموده و جواب‌ها را بدست می‌آوریم. سپس مقدار ϵ بدست آمده را با مقدار C_0 مقایسه می‌کنیم، اگر مقدار ϵ در حد قابل قبولی کمتر از C_0 بود، صرف‌نظر اعمال شده قابل قبول است و مسئله بدرستی حل شده است. در غیر اینصورت (اگر ϵ در حد قابل قبولی کمتر از C_0 نبود) بایستی از ϵ در مقابل C_0 صرف‌نظر نکنیم و مسئله حل نمائیم. چنین بحث‌هایی و مثال‌های مربوطه بعداً در شیمی تجزیه بطور مفصل‌تری بحث خواهند شد.

مبحث آخری که در این بخش بدان اشاره می‌کنیم، بحث حل معادلات با استفاده از روش‌های عددی است. همانطور که تاکنون دیده‌ایم، در اغلب موارد برای بدست آوردن غلظت‌های تعادلی نیازمند حل معادلات و بدست آوردن مجهولات در نظر گرفته شده هستیم. برای حل معادلات بطور کلی دو دسته روش در نظر گرفته می‌شود: روش‌های تحلیلی و روش‌های عددی یا معادلاً روش‌های مستقیم (*Direct Methods*) و روش‌های تکرار شونده (*Iterative Methods*). روش‌های مستقیم جواب دقیق یک معادله را براساس یک الگوریتم معین و با طی تعدادی مراحل مشخص نتیجه می‌دهند. بعنوان مثال روش دلتا یک روش مستقیم برای یافتن جواب‌ها یا ریشه‌های معادلات درجه دو است. متأسفانه برای حل بسیاری از معادلات روش‌های مستقیم وجود ندارد و ما برای حل اغلب معادلات مجبوریم به روش‌های تکرار شونده یا عددی متوسل شویم. روش‌های عددی متنوعی وجود دارند و بسیاری از نرم‌افزارها در کامپیوترها یا ماشین حساب‌ها از این روش‌ها به یافتن جواب استفاده می‌کنند. در اینجا ما یک روش عددی برای حل معادلات به نام تکرار نقطه ثابت (*Fixed-point Iteration*) را ارائه می‌دهیم.

نقاط ثابت یک تابع نقطه‌ای هستند که برای آنها خروجی تابع با ورودی برابر است. عبارتی برای تابع $f(x)$ ، نقاطی که در $f(x) = x$ صدق می‌کنند، نقاط ثابت تابع $f(x)$ محسوب می‌شوند. صفرهای تابع $f(x)$ نقطه‌ای هستند که بازای آنها $f(x) = 0$ است یا عبارتی صفرهای تابع $f(x)$ ، جواب‌های معادله $f(x) = 0$ هستند. در روش تکراری نقطه ثابت برای یافتن جواب‌های معادله $f(x) = 0$ (یا همان صفرهای تابع $f(x)$)، ابتدا $f(x) = 0$ را به صورت $x - g(x) = 0$ یا $x = g(x)$ درمی‌آوریم (بعنوان مثال $f(x) = x - g(x)$ است). سپس با استفاده از روش زیر نقاط ثابت تابع $g(x)$ را که همان صفرهای تابع $f(x)$ یا جواب‌های معادله $f(x) = 0$ است، می‌یابیم. روش بدین صورت است که یک حدس اولیه برای x بعنوان جواب بصورت دلخواه در نظر می‌گیریم و برای x در نظر گرفته شده $g(x)$ را محاسبه می‌کنیم. سپس $g(x)$ محاسبه شده را بعنوان x جدید در نظر می‌گیریم و مجدداً $g(x)$ را اینبار برای x جدید محاسبه می‌کنیم و به همین صورت ادامه می‌دهیم. (آیا می‌توانید بگوئید چرا برای چنین روش‌هایی واژه تکرار شونده را (*Iterative Methods*) بکار می‌برند؟!)

اگر خوش شانس باشیم، خواهیم دید که x و $g(x)$ به همدیگر میل می‌کنند یا عبارتی مقدار آنها به همدیگر نزدیک‌تر می‌شود. بنابراین یکی از نقاط ثابت تابع $g(x)$ یا در واقع جواب معادله $f(x) = 0$ برای ما معلوم می‌شود. این روش به صورت الگوریتم زیر می‌تواند نشان داده شود:



دقت داشته باشید که در نمایش الگوریتم، از بیضی برای نمایش شروع و پایان، از مستطیل برای بیان دستورالعمل، از لوزی برای بیان شرط و از دایره برای بیان نتیجه استفاده می‌کنند. برای این روش مثال زیر را در نظر بگیرید:

مثال: یکی از جواب‌های معادله زیر را به روش تکرار نقطه ثابت بیابید.

$$f(x) = x^3 - 4x^2 - 11x + 30 = 0$$

حل:

ابتدا $f(x) = 0$ را بصورت $x = g(x)$ داریم. بعنوان مثال داریم:

$$f(x) = x^3 - 4x^2 - 11x + 30 = 0 \Rightarrow x^3 - 4x^2 + 30 = 11x$$

$$\Rightarrow x = \frac{x^3 - 4x^2 + 30}{11}$$

بنابراین $g(x)$ می‌تواند برابر $\frac{x^3 - 4x^2 + 30}{11}$ در نظر گرفته شود. بعنوان حدس اولیه برای x ، $x = 0$ را در نظر می‌گیریم. سپس محاسباتی به صورت زیر انجام می‌دهیم:

$$x = 0 \Rightarrow g(0) = 2.7273$$

$$x = 2.7273 \Rightarrow g(2.7273) = 1.8667$$

$$x = 1.8667 \Rightarrow g(1.8667) = 2.0515$$

$$x = 2.0515 \Rightarrow g(2.0515) = 1.9818$$

$$x = 1.9818 \Rightarrow g(1.9818) = 2.0067$$

$$x = 2.0067 \Rightarrow g(2.0067) = 1.9976$$

$$x = 1.9976 \Rightarrow g(1.9976) = 2.0009$$

$$x = 2.0009 \Rightarrow g(2.0009) = 1.9997$$

$$x = 1.9997 \Rightarrow g(1.9997) = 2.0001$$

$$x = 2.0001 \Rightarrow g(2.0001) = 2.0000$$

همانطور که دیده می‌شود، هم مقدار x و هم مقدار $g(x)$ به 2.0000 نزدیک می‌شود و بنابراین 2.0000 یکی از نقاط

ثابت تابع $g(x)$ و یکی از جواب‌های معادله $f(x) = 0$ است (این مطلب را چگونه می‌توانید چک کنید؟!)

دقت داشته باشید که چه برای این مسئله و چه برای مسائل دیگر می‌توان $g(x)$ ها و حدس‌های اولیه گوناگونی در نظر گرفت. بعنوان مثال می‌توانستیم یک $g(x)$ دیگر به صورت زیر بدست آوریم:

$$f(x) = x^3 - 4x^2 - 11x + 30 = 0 \Rightarrow x^3 = 4x^2 + 11x - 30 \Rightarrow x = \sqrt[3]{4x^2 + 11x - 30}$$

بنابراین $g(x)$ می‌تواند برابر $\sqrt[3]{4x^2 + 11x - 30}$ در نظر گرفته شود. بعنوان حدس اولیه برای x ، $x = 10$ را در نظر می‌گیریم. سپس محاسباتی به صورت زیر انجام می‌دهیم:

$$x = 10 \Rightarrow g(10) = 7.8297$$

$$x = 7.8297 \Rightarrow g(7.8297) = 6.7043$$

$$x = 6.7043 \Rightarrow g(6.7043) = 6.0690$$

$$x = 6.0690 \Rightarrow g(6.0690) = 5.6887$$

$$x = 5.6887 \Rightarrow g(5.6887) = 5.4516$$

$$x = 5.4516 \Rightarrow g(5.4516) = 5.2996$$

$$x = 5.2996 \Rightarrow g(5.2996) = 5.2004$$

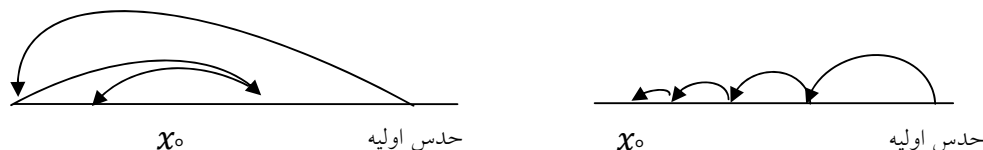
$$x = 5.2004 \Rightarrow g(5.2004) = 5.1347$$

$$\vdots$$

$$x = 5.0000 \Rightarrow g(5.0000) = 5.0000$$

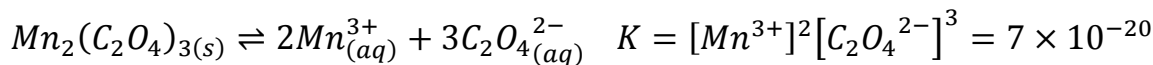
بنابراین با تغییر $g(x)$ و حدس اولیه برای x یکی دیگر از جواب‌های معادله $f(x) = 0$ را پیدا نمودیم.

دقت داشته باشید که در مثال قبل خوش شانس بودیم که به جواب رسیدیم!!! در حالت کلی ممکن است در یک حلقه بدام بیفتیم، نتوانیم $g(x)$ را حساب کنیم و...، یا عبارتی نتوانیم به جواب برسیم. در اینصورت بایستی یا حدس اولیه یا فرم تابع $g(x)$ را عوض نمائیم و امیدوار باشیم که با مقدار جدید برای حدس اولیه یا فرم جدید تابع $g(x)$ به جواب برسیم. همچنین باتوجه به مثال قبل می‌بینیم که مقدار x به دو صورت زیر به جواب نهایی (x_0) میل می‌کند (آیا می‌توانید دو صورت زیر را توصیف نمائید!!):



حال کاربرد این روش را در یک مسئله تعادل نشان می‌دهیم.

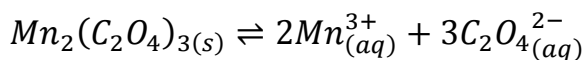
مثال: واکنش تعادلی زیر را در نظر بگیرید:



در شروع محلول محتوی 4×10^{-5} از Mn^{3+} و مواد بی‌اثر بر واکنش تعادلی بالا است. به محلول مقدار زیادی $Mn_2(C_2O_4)_{3(s)}$ می‌افزاییم. بعد از برقراری تعادل، غلظت Mn^{3+} و $C_2O_4^{2-}$ را بدست آورید.

حل:

در شروع باتوجه به اطلاعات مسئله غلظت اولیه $C_2O_4^{2-}$ برابر صفر است و بنابراین $Q < K$ و واکنش تعادلی بایستی در جهت رفت پیشرفت کند. بعلت زیاد بودن مقدار $Mn_2(C_2O_4)_{3(s)}$ نگران تمام شدن آن نیستیم و تعادل در نهایت برقرار خواهد شد. باتوجه به مقدار خیلی کوچک ثابت تعادل واکنش، واکنش یک واکنش غیرکمی است و فرض می‌کنیم با پیشرفت باندازه ε (یک عدد فوق‌العاده کوچک) در جهت رفت، تعادل برقرار شود. عبارتی داریم:



شروع: 4×10^{-5} 0

تعادلی: $4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon$ 3ε

باتوجه به غیرکمی بودن واکنش و ناچیز بودن ε ، از 2ε در مقابل 4×10^{-5} صرف‌نظر می‌کنیم و می‌نویسیم:

$$[Mn^{3+}]_{eq} = 4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon \approx 4 \times 10^{-5}, [C_2O_4^{2-}]_{eq} = 3\varepsilon$$

$$[Mn^{3+}]_{eq}^2 [C_2O_4^{2-}]_{eq}^3 = 7 \times 10^{-20} \Rightarrow (4 \times 10^{-5})^2 \times (3\varepsilon)^3 = 7 \times 10^{-20}$$

$$\Rightarrow \varepsilon = 1.17 \times 10^{-4} M \leftarrow \text{غیر قابل قبول}$$

دقت کنید که ε کوچک است، اما در مقابل 4×10^{-5} قابل صرف‌نظر کردن نیست و اجازه نداریم $[Mn^{3+}]_{eq}$ را بطور

تقریبی برابر 4×10^{-5} فرض نمائیم. بنابراین بایستی به صورت زیر عمل کنیم:

$$[Mn^{3+}]_{eq} = 4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon, [C_2O_4^{2-}]_{eq} = 3\varepsilon$$

$$[Mn^{3+}]_{eq}^2 [C_2O_4^{2-}]_{eq}^3 = 7 \times 10^{-20} \Rightarrow (4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon)^2 (3\varepsilon)^3 = 7 \times 10^{-20}$$

معادله حاصله برای ε ، یک معادله از درجه 5 نسبت به ε است که فرمول معینی برای حل آن وجود ندارد و بنابراین بروش تکرار نقطه ثابت به صورت زیر متوسل می‌شویم:

$$(4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon)^2 (3\varepsilon)^3 = 7 \times 10^{-20} \Rightarrow 27\varepsilon^3 = \frac{7 \times 10^{-20}}{(4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon)^2} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt[3]{\frac{7 \times 10^{-20}}{(4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon)^2}}$$

باتوجه به عملیات بالا، $g(\varepsilon)$ به فرم $\sqrt[3]{\frac{7 \times 10^{-20}}{27(4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon)^2}}$ است. با شروع از حدس اولیه $\varepsilon = 0$ داریم:

$$\varepsilon = 0 \Rightarrow g(\varepsilon) = 1.1745 \times 10^{-4}$$

$$\varepsilon = 1.1745 \times 10^{-4} \Rightarrow g(\varepsilon) = 3.2493 \times 10^{-5}$$

$$\varepsilon = 3.2493 \times 10^{-5} \Rightarrow g(\varepsilon) = 6.1729 \times 10^{-5}$$

$$\varepsilon = 6.1729 \times 10^{-5} \Rightarrow g(\varepsilon) = 4.5952 \times 10^{-5}$$

$$\varepsilon = 4.5952 \times 10^{-5} \Rightarrow g(\varepsilon) = 5.3016 \times 10^{-5}$$

⋮

$$\varepsilon = 5.0642 \times 10^{-5} \Rightarrow g(\varepsilon) = 5.0642 \times 10^{-5}$$

بنابراین $\varepsilon = 5.0642 \times 10^{-5}$ است و غلظت‌های تعادلی Mn^{3+} و $C_2O_4^{2-}$ بصورت زیر هستند:

$$[Mn^{3+}] = 4 \times 10^{-5} + 2\varepsilon = 1.413 \times 10^{-4} M, [C_2O_4^{2-}] = 1.5193 \times 10^{-4} M$$

خوشبختانه پیاده‌سازی روش تکرار نقطه ثابت با ماشین حساب‌های دارای دکمه *Ans* ساده است. کفایت حدس اولیه را در

ماشین حساب وارد کنید (مثلاً حدس اولیه را نوشته و دکمه = یا *Exe* یا \rightarrow یا... را بزنید). سپس $g(x)$ را بصورت $g(Ans)$ وارد نمائید (مثلاً اگر $g(x) = 2x^3 - 5$ است، در ماشین حساب $2 \times Ans^3 - 5$ را وارد نمائید) و سپس

آنقدر دکمه = یا *Exe* یا \rightarrow یا... را بزنید که عدد نمایش داده شده در صفحه نمایش ماشین حساب تقریباً ثابت شود. با اینکار خود ماشین حساب $g(Ans)$ را حساب کرده و بعنوان *Ans* جدید در نظر می‌گیرد و اگر خوش‌شانس باشیم، با تکرار اینکار به جواب خواهیم رسید (و اگر خوش‌شانس نبودیم، چه کار باید کنیم؟!!!)

اصل لوشاتلیه (Le Chatelier's Principle)

اصل لوشاتلیه که همچنین اصل شاتلیه نیز نامیده می‌شود، برای پیش بینی تأثیر یک تغییر در شرایط حاکم بر یک تعدادل شیمیائی بکار می‌رود. هنری لوئیس لوشاتلیه (*Henry Louis Le Chatelier*) و کارل فردیناند براون (*Carl Ferdinand Braun*) این اصل را بطور جداگانه پیدا کردند. اصل لوشاتلیه بصورت زیر می‌تواند بیان شود:

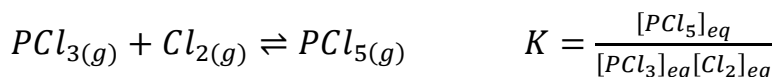
«اگر به یک سیستم شیمیائی در حال تعدادل یک تغییر در غلظت، دما، حجم یا فشار جزئی اعمال شود، در آنصورت تعدادل به نحوی (در جهتی) جابجا می‌شود که با تغییر اعمال شده مقابله کند و تعدادلی جدید بر سیستم حاکم شود.»

اثر هر یک از تغییرات یاد شده را در ادامه بررسی می‌نمائیم.

اثر غلظت

با افزایش غلظت یک ماده شرکت کننده در یک واکنش تعدادلی، تعدادل به سمتی جابجا می‌شود که غلظت آن ماده کاهش یابد یا آن ماده مصرف شود، اما کاهش غلظت ناشی از جابجایی تعدادل، افزایش غلظت عمدی را جبران نخواهد کرد و در هنگام برقرار تعدادل جدید، غلظت ماده مربوطه در مقایسه با تعدادل اولیه از خود افزایش نشان خواهد داد، اما مقدار افزایش غلظت تعدادلی کمتر از مقدار افزایش اولیه غلظت است. مطالب فوق بطور بالعکس برای کاهش عمدی غلظت یک ماده نیز صادق است.

بعنوان مثال واکنش تعدادلی زیر را در نظر بگیرید:



فرض کنید در تعدادل اولیه، غلظت‌های تعدادلی، $PCl_3(g)$ ، $Cl_2(g)$ و $PCl_5(g)$ به ترتیب برابر A ، B و C باشند. ناگهان به سیستم مقداری کلر اضافه کنیم و غلظت کلر را بصورت لحظه‌ای از B به $B + D$ که D مقدار افزایش اولیه غلظت است، برسانیم. خارج قسمت واکنش در لحظه بلافاصله بعد از افزایش غلظت گاز کلر بصورت زیر خواهد بود:

$$Q = \frac{C}{A \times (B+D)} < K = \frac{C}{A \times B}$$

باتوجه به اینکه $Q < K$ است، واکنش در جهت رفت پیشرفت خواهد کرد و این همان نتیجه‌ای است که اصل لوشاتلیه از اول ادعا می‌کند. اصل لوشاتلیه برای این مثال چنین ادعا خواهد کرد که برای مقابله با افزایش غلظت کلر، تعدادل به سمتی جابجا خواهد شد که کلر را مصرف کند. عبارتی تعدادل بایستی در جهت رفت جابجا شود یا پیشرفت کند. فرض کنیم بعد از پیشرفت واکنش باندازه E تعدادل برقرار شود. غلظت‌های تعدادلی جدید بصورت زیر خواهند بود:

$$[PCl_3]_{eq} = A - E, \quad [Cl_2]_{eq} = B + D - E, \quad [PCl_5]_{eq} = C + E$$

باتوجه به اینکه هم غلظت‌های تعدادلی اولیه و غلظت‌های تعدادلی ثانویه در رابطه ثابت تعدادل صدق می‌کنند، داریم:

$$K = \frac{C}{A \times B} = \frac{(C+E)}{(A-E)(B+D-E)}$$

می‌توان با استفاده از عملیات ریاضی اثبات نمود که برای برقراری تساوی بالا بایستی $0 < E < D$ باشد (چگونه؟! و بنابراین داریم:

$$B = \text{غلظت تعدادلی اولیه گاز کلر} > B + D - E = \text{غلظت تعدادلی ثانویه گاز کلر}$$

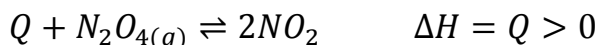
بنابراین در تعدادل جدید غلظت گاز کلر باندازه $D - E$ که $0 < D - E < D$ افزایش یافته است. پس کاهش غلظت ناشی از جابجایی تعدادل (در اینجا E)، افزایش غلظت عمدی (در اینجا D) را بطور جزئی و نه کامل جبران می‌کند.

اثر غلظت در صنایع شیمیائی برای افزایش بازدهی یا مقدار تولید یک محصول بکار می‌رود. در واکنش‌های تعدادلی با اضافه نمودن مواد اولیه یا با حذف محصول تولید شده سعی می‌کنند تعدادل را به سمت رفت و تولید بیشتر محصول جابجا کنند.

اثر دما

بحث اثر دما بر روی واکنش‌های تعدادلی می‌تواند با درنظر گرفتن گرمای مبادله شده بعنوان ماده اولیه یا محصول در واکنش تعدادلی مشابه بحث اثر غلظت شود. برای واکنش‌های گرمازا ($\Delta H < 0$) که انجام واکنش در جهت رفت همراه با تولید گرماست، گرما بعنوان یک محصول و برای واکنش‌های گرماگیر ($\Delta H > 0$) که انجام واکنش در جهت رفت همراه با مصرف گرما است. گرما بعنوان یک ماده اولیه درنظر گرفته می‌شود. سپس کاهش دما معادل کاهش یا مصرف گرما و افزایش دما معادل افزایش یا تولید گرما فرض می‌شود. بنابراین مشابه با بحث اثر غلظت، با کاهش دما واکنش به سمتی جابجا می‌شود که همراه با تولید گرما باشد تا گرمای تولید شده با کاهش دما مقابله کند و بالعکس با افزایش دما واکنش به سمتی جابجا می‌شود که همراه با مصرف گرما باشد تا مصرف گرما با افزایش دما مقابله کند. عبارتی افزایش دما واکنش را به سمت گرماگیر و کاهش دما واکنش را به سمت گرمازا سوق می‌دهد.

بعنوان مثال واکنش تعدادلی زیر را درنظر بگیرید:



N_2O_4 گازی بیرنگ است درحالیکه NO_2 گازی خرمایی رنگ است. واکنش تبدیل N_2O_4 به NO_2 گرماگیر بوده و بهمین علت گرمای مبادله شده (Q) در سمت مواد اولیه درنظر گرفته شده است. فرض کنید مخلوطی از NO_2 و N_2O_4 در تعدادل باهم در یک بالن با حجم ثابت در دمای $50^\circ C$ داشته باشیم. در صورت قرار دادن بالن در مخلوط آب جوش با دمای $100^\circ C$ ، واکنش تعدادلی به سمت گرماگیر یا همان تولید NO_2 خواهد رفت و در نتیجه شدت رنگ خرمایی بالن بیشتر خواهد شد. بالعکس در صورت قرار دادن بالن در مخلوط آب و یخ با دمای $0^\circ C$ ، واکنش تعدادلی به سمت گرمازا یا همان مصرف NO_2 خواهد رفت و در نتیجه شدت رنگ خرمایی بالن کمتر خواهد شد.

جهت جابجایی تعدادل بخاطر تغییر دما می‌تواند باسانی با درنظر گرفتن بحث اثر تغییر دما بر روی مقدار ثابت تعدادل که در بخش "تعدادل در واکنش و ترمودینامیک (مقدماتی)" ارائه شد، درک شود. همانطور که در بحث یاد شده اشاره نمودیم، مقدار ثابت تعدادل واکنش‌های گرمازا با افزایش دما کاهش می‌یابد، درحالیکه مقدار ثابت تعدادل واکنش‌های گرماگیر با افزایش دما افزایش می‌یابد و کاهش دما اثری معکوس اثر افزایش دما دارد. بنابراین با افزایش دما برای واکنش‌های گرمازا مقدار ثابت تعدادل کمتر شده و بایستی غلظت محصولات کاهش و غلظت مواد اولیه افزایش یابد تا مجدداً رابطه ثابت تعدادل برقرار شود یا عبارتی با افزایش دما واکنش گرما در جهت برگشت که گرماگیر است، جابجا خواهد شد یا معادلاً افزایش دما واکنش را به سمت گرماگیر سوق خواهد داد. برای موارد دیگر نیز می‌توان بطور مشابه بحث نمود و به همان نتیجه قبلی رسید.

در صنایع شیمیائی از افزایش دما برای افزایش هم سرعت و هم بازدهی واکنش‌های تعدادلی گرماگیر استفاده می‌کنند. در مورد واکنش‌های تعدادلی گرمازا گرچه کاهش دما منجر به افزایش بازدهی می‌شود، اما معمولاً بعلت کاهش سرعت واکنش مطلوب نیست.

اثر فشار جزئی

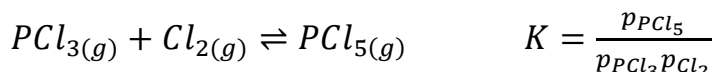
باتوجه به اینکه برای گازها فشار جزئی گاز و غلظت گاز باهم رابطه مستقیم دارند ($p_i = [i]RT$)، بنابراین اثر تغییر فشار جزئی معادل اثر تغییر غلظت در دمای ثابت خواهد بود و مشابهاً می‌تواند بحث شود. پس با افزایش فشار جزئی یک گونه

گازی شکل در تعادل، واکنش تعادلی در جهتی جابجا می‌شود که آن گونه گازی شکل را مصرف کند و بالعکس. مثلاً بر همین اساس می‌توان بحث نمود که چرا با افزایش فشار جزئی یک گاز بر روی آب، مقدار گاز حل شده در آب افزایش می‌یابد (چگونه!؟).

اثر حجم یا فشار کل

باتوجه به اینکه در مورد مخلوط های گازی شکل، فشار کل با تعداد مول گازی شکل رابطه مستقیم دارد، بنابراین اصل لوشاتلیه با کاهش حجم یا افزایش فشار کل واکنش تعادلی به سمتی جابجا می‌شود که تعداد مول های گازی شکل کل کمتری دارد و بالعکس با افزایش حجم یا کاهش فشار کل واکنش تعادلی به سمتی جابجا می‌شود که تعداد مول های گازی شکل کل بیشتری دارد. عبارتی کاهش تعداد مول های گازی شکل کل با افزایش فشار کل یا کاهش حجم و افزایش تعداد مول های گازی شکل کل با کاهش فشار کل یا افزایش حجم مقابله می‌کند.

بعنوان مثال واکنش تعادلی در ادامه آمده را در نظر بگیرید:



تولید PCl_5 همراه با کاهش تعداد مول های کل مواد گازی شکل است، درحالیکه تجزیه PCl_5 همراه با افزایش تعداد مول های کل مواد گازی شکل است (تغییر تعداد مول مواد گاز شکل (Δng) برای تولید هر مول PCl_5 برابر 1- و برای تجزیه هر مول PCl_5 برابر 1+ است). بنابراین افزایش فشار کل منجر به افزایش تولید PCl_5 می‌شود، درحالیکه کاهش فشار کل درصد PCl_5 موجود در مخلوط گازی شکل را کاهش می‌دهد. با استفاده از خارج قسمت واکنش می‌توان این مطلب را نمایش داد. فرض کنید در سیستمی با حجم V ، گازهای PCl_3 ، Cl_2 و PCl_5 را با فشارهای تعادلی به ترتیب برابر P_A ، P_B و P_C داریم. باتوجه به تعادلی بودن فشارها داریم:

$$K_P = \frac{P_C}{P_A \times P_B}$$

ناگهان حجم ظرف را به $\left(\frac{V}{2}\right)$ می‌رسانیم. تحت تأثیر این عمل ناگهان فشار کل و هریک از فشارهای جزئی دوبرابر می‌شود. پس فشارهای PCl_3 ، Cl_2 و PCl_5 به ترتیب $2P_A$ ، $2P_B$ و $2P_C$ خواهد بود و خواهیم داشت:

$$Q = \frac{(2P_C)}{(2P_A)(2P_B)} = \frac{1}{2} \times \frac{P_C}{P_A \times P_B} < K = \frac{P_C}{P_A \times P_B}$$

بنابراین $Q < K$ و واکنش در جهت رفت جابجا خواهد شد. این همان نتیجه‌ای است که اصل لوشاتلیه از اول ادعا می‌کند (کاهش حجم، واکنش را به سمت تولید PCl_5 که همراه با کاهش تعداد مول های گازی شکل کل است، خواهد برد!) دقت داشته باشید که در بحث بالا فشار کل شامل مجموع فشارهای جزئی تنها مواد گازی شکل شرکت کننده در واکنش تعادلی است و مقدار فشارهای جزئی دیگر گونه‌های گازی شکل، که در سیستم حضور دارند، اما در واکنش تحت بررسی شرکت نمی‌کنند، در فشار کل یاد شده دخالت داده نمی‌شود. بعنوان مثال افزودن یک گاز نجیب مثل نئون به سیستم تعادلی یاد شده قبلی گرچه منجر به افزایش فشار کل سیستم می‌شود، اما از آنجائیکه مجموع فشارهای جزئی مواد گازی شکل شرکت کننده در واکنش تعادلی یا حجم در دسترس آنها تغییر نمی‌کند، جابجایی تعادلی هم صورت نمی‌گیرد و مقادیر PCl_3 ، Cl_2 و PCl_5 بدون تغییر می‌مانند.

نحوه جابجایی تعادل باتوجه به تغییر در غلظت، دما، حجم یا فشار جزئی را دیدیم. باید توجه داشته باشیم که اصل لوشاتلیه تنها جهت جابجایی تعادل را باتوجه به تغییر اعمال شده نتیجه می‌دهد و چیزی در مورد چرایی آن یا مقدار جابجایی تعادل

و غلظت‌های تعادلی جدید نمی‌گوید. برای یافتن غلظت‌های تعادلی جدید بایستی از بحث‌ها و روش‌های اشاره شده قبلی (مثلاً در بخش "محاسبه غلظت‌های تعادلی") استفاده کنیم. مثال در ادامه آمده را در نظر بگیرید.

مثال: مخلوطی از گازهای NO_2 و N_2O_4 در ظرفی به حجم V با هم در تعادلند. غلظت‌های تعادلی اولیه NO_2 و N_2O_4 را به ترتیب A ، B فرض نمائید. در دمای ثابت حجم ظرف را ناگهان به $2V$ افزایش می‌دهیم. فرض کنید شدت رنگ خرمایی محلول گازی با غلظت گاز NO_2 رابطه مستقیم دارد.

الف) تعادل $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ بر اثر تغییر حجم یاد شده در چه جهتی جابجا خواهد شد؟

ب) غلظت‌های تعادلی نهایی NO_2 و N_2O_4 را بر حسب A ، B بیابید.

ج) درصد مولی NO_2 در تعادل اولیه و نهایی را بیابید و با هم مقایسه کنید.

د) شدت رنگ محلول گازی را در سه حالت تعادل اولیه، لحظه‌ی بلافاصله بعد از افزایش حجم و تعادل ثانویه با هم مقایسه نمائید.

حل:

الف) بنابر اصل لوشاتلیه، افزایش حجم منجر به جابجایی تعادل در سمتی خواهد شد که منجر به افزایش تعداد مول‌های گازی شکل کل می‌شود. بنابراین N_2O_4 بیشتری به NO_2 تبدیل خواهد شد و تعداد مول N_2O_4 کاهش و تعداد مول NO_2 افزایش خواهد یافت.

ب) برای غلظت‌های تعادلی اولیه داریم:

$$[NO_2]_{eq_1} = A \quad , \quad [N_2O_4]_{eq_1} = B$$

در لحظه‌ی بلافاصله بعد از افزایش حجم که هنوز جابجایی صورت نگرفته است (تعداد مول مواد هنوز تغییر نکرده است). نصف شدن غلظت‌ها بعلت دوبرابر شدن حجم را داریم:

$$[NO_2] = \frac{A}{2} \quad , \quad [N_2O_4] = \frac{B}{2}$$

فرض کنیم با پیشرفت تعادل باندازه x در جهت رفت (پس باتوجه به قسمت الف) بایستی $x > 0$ باشد) واکنش مجدداً به تعادل برسد. پس برای غلظت‌های تعادلی ثانویه خواهیم داشت:

$$[NO_2]_{eq_2} = \frac{A}{2} + 2x \quad , \quad [N_2O_4]_{eq_2} = \frac{B}{2} - x$$

غلظت‌های تعادلی اولیه و ثانویه در رابطه ثابت تعادل صدق می‌کنند. پس داریم:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{A^2}{B} = \frac{\left(\frac{A}{2} + 2x\right)^2}{\left(\frac{B}{2} - x\right)}$$

بر اساس رابطه بالا، x را بر حسب A ، B بصورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{\left(\frac{A}{2} + 2x\right)^2}{\left(\frac{B}{2} - x\right)} = \frac{A^2}{B} = \frac{4x^2 + 2Ax + \frac{A^2}{4}}{\left(\frac{B}{2} - x\right)} \Rightarrow 4Bx^2 + (2AB + A^2)x - \frac{A^2B}{4} = 0$$

$$\Rightarrow 4x^2 + \left(2A + \frac{A^2}{B}\right)x - \frac{A^2}{4} = 0 \rightarrow x = \frac{-\left(2A + \frac{A^2}{B}\right) + \sqrt{\left(2A + \frac{A^2}{B}\right)^2 - 4 \times 4 \times \frac{A^2}{4}}}{8}$$

$$\Rightarrow x = \frac{-A}{4} - \frac{A^2}{8B} + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2}$$

دقت داشته باشید که برای معادله درجه دو حاصل دو جواب یکی مثبت و دیگری منفی داریم. ما جواب مثبت را به عنوان x در نظر گرفتیم (چرا؟!). با توجه به مقدار x غلظت‌های تعادلی ثانویه برای NO_2 و N_2O_4 بصورت زیر خواهند بود:

$$[NO_2]_{eq_2} = \frac{A}{2} + 2x = \frac{A}{2} + 2 \left(\frac{-A}{4} - \frac{A^2}{8B} + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2} \right)$$

$$\Rightarrow [NO_2]_{eq_2} = \frac{-A^2}{4B} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2}$$

$$[N_2O_4]_{eq_2} = \frac{B}{2} - x = \frac{B}{2} + \frac{A}{4} + \frac{A^2}{8B} - \frac{1}{8} \sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2}$$

(ج) درصد مولی NO_2 را به شکل زیر برحسب غلظت‌ها می‌توان نوشت:

$$NO_2 \text{ درصد مولی} = \frac{n_{NO_2}}{n_{NO_2} + n_{N_2O_4}} \times 100 = \frac{(n_{NO_2}/V)}{(n_{NO_2}/V) + (n_{N_2O_4}/V)} \times 100$$

$$\Rightarrow NO_2 \text{ درصد مولی} = \frac{[NO_2]}{[NO_2] + [N_2O_4]} \times 100$$

بنابراین درصد مولی NO_2 در تعادل اولیه و نهایی با جایگذاری غلظت‌های تعادلی اولیه و ثانویه در رابطه بالا به صورت زیر بدست می‌آیند:

$$NO_2 \text{ درصد مولی در تعادل اولیه} = \frac{A}{A+B} \times 100$$

$$NO_2 \text{ درصد مولی در تعادل ثانویه} = \frac{A/2 + 2x}{\frac{A}{2} + 2x + \frac{B}{2} - x} \times 100 = \frac{A+4x}{A+B+2x} \times 100$$

که مقدار x برحسب A, B قبلاً بیان شده است. برای مقایسه درصد مولی NO_2 در تعادل اولیه و ثانویه به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$= \text{درصد مولی } NO_2 \text{ در تعادل اولیه} - \text{درصد مولی } NO_2 \text{ در تعادل ثانویه}$$

$$100 \times \frac{A+4x}{A+B+2x} - \frac{A}{A+B} = 100 \times \left(\frac{(A+4x)(A+B) - A(A+B+2x)}{(A+B+2x)(A+B)} \right)$$

$$= 100 \times \left(\frac{A^2 + 4xA + 4xB + AB - A^2 - AB - 2xA}{(A+B+2x)(A+B)} \right)$$

$$= 100 \times \left(\frac{2xA + 4xB}{(A+B+2x)(A+B)} \right) > 0$$

بنابراین درصد مولی NO_2 در تعادل ثانویه بیشتر از تعادل اولیه است، همانطوری که براساس اصل لوشاتلیه انتظار می‌رفت.

(د) غلظت NO_2 در تعادل اولیه بیشتر از غلظت NO_2 در لحظه‌ی بلافاصله بعد از افزایش حجم است یا دقیقتر بگوئیم دو برابر آن است (چرا؟!). غلظت NO_2 در تعادل ثانویه نیز بیشتر از غلظت NO_2 در لحظه‌ی بلافاصله بعد از افزایش حجم است (چرا؟!). بنابراین مقایسه بین $[NO_2]_{eq_2}$ و $[NO_2]_{eq_1}$ می‌ماند و بایستی آن را بدست آوریم. برای آن به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$[NO_2]_{eq_2} - [NO_2]_{eq_1} = \left(\frac{A}{2} + 2x \right) - A = 2x - \frac{A}{2}$$

$$= \frac{-A}{2} - \frac{-A^2}{4B} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2} - \frac{A}{2}$$

$$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2} - \left(\frac{A^2}{4B} + A \right)$$

بنابراین بایستی $\frac{A^2}{4B} + A$ و $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2}$ را که هر دو مثبت هستند، باهم مقایسه کنیم. برای مقایسه آنها می-توانیم بعنوان مثال به صورت زیر عمل کنیم:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2} &\square \frac{A^2}{4B} + A \Rightarrow \left[\frac{1}{4}\sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2} \right]^2 \square \left(\frac{A^2}{4B} + A \right)^2 \\ \Rightarrow \frac{1}{16} \left(\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2 \right) &\square \left(\frac{A^4}{16B^2} + \frac{A^3}{2B} + A^2 \right) \\ \Rightarrow \frac{A^3}{4B} + \frac{A^2}{2} \square \frac{A^3}{2B} + A^2 &\Rightarrow 0 \square \frac{A^3}{4B} + \frac{A^2}{2} \Rightarrow \square = < \end{aligned}$$

بنابراین داریم:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}\sqrt{\frac{A^4}{B^2} + \frac{4A^3}{B} + 8A^2} < \left(\frac{A^2}{4B} + A \right) &\Rightarrow [NO_2]_{eq_2} - [NO_2]_{eq_1} < 0 \\ \Rightarrow [NO_2]_{eq_2} < [NO_2]_{eq_1} \end{aligned}$$

باتوجه به مقایسه غلظت‌ها و رابطه مستقیم شدت رنگ محلول با غلظت NO_2 ، برای مقایسه شدت رنگ محلولها خواهیم داشت:

شدت رنگ محلول در لحظه $>$ شدت رنگ محلول نهایی $>$ شدت رنگ محلول اولیه
 بلافاصله بعد از افزایش حجم

بایستی متذکر شویم که یکی از تغییرات قابل اعمال به سیستم‌های تعادلی اضافه نمودن کاتالیزور است. اضافه نمودن کاتالیزور سرعت واکنش‌های رفت و برگشت و سرعت رسیدن به تعادل را تحت تأثیر قرار می‌دهد (زیاد می‌کند)، اما اثری بر روی موقعیت تعادل یا مقدار غلظت‌های تعادلی ندارد. عبارتی اضافه نمودن کاتالیزور تعادل را جابجا نمی‌کند و بهمین جهت در بحث‌های قبلی اشاره‌ای به کاتالیزور نشده بود.

تعداد در واکنش و سینتیک شیمیائی

سینتیک شیمیائی علم مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیائی است. پایداری نسبی مواد اولیه و محصولات و غلظت‌های تعدادی آنها در تعداد شیمیائی بررسی می‌شود، درحالیکه سرعت تبدیل و مکانیزم‌های تبدیل مواد اولیه و محصولات به‌همدیگر در سینتیک شیمیائی بررسی می‌شود. سرعت تولید یا مصرف مواد شرکت کننده در واکنش و سرعت واکنش بیانگر سرعت تغییر تعداد مول‌های مواد واکنش دهنده (معمولاً در واحد حجم) در واحد زمان است. برای ماده i شرکت کننده در واکنش، سرعت لحظه‌ای تولید i معمولاً بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_i = \frac{d[i]}{dt}$$

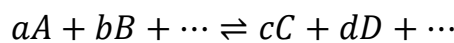
بعبارتی سرعت لحظه‌ای تولید i بیانگر تغییر تعداد مول‌های ماده i در واحد حجم (همان تغییر غلظت ماده i) در واحد زمان است و واحد آن معمولاً مول بر لیتر بر ثانیه یا $\frac{mol}{L \cdot s}$ است. برای موادی که بطور خالص تولید می‌شوند و غلظت یا تعداد مول‌های آنها با گذشت زمان افزایش می‌یابد، R مثبت ($R_i > 0$) است، درحالیکه برای موادی که بطور خالص مصرف می‌شوند و غلظت یا تعداد مول‌های آنها با گذشت زمان کاهش می‌یابد، R منفی ($R_i < 0$) است. سرعت لحظه‌ای مصرف را می‌توان به صورت قرینه سرعت لحظه‌ای تولید در نظر گرفت و از آن نیز برای بررسی سرعت تغییرات غلظت یا تعداد مول مواد شرکت کننده در واکنش استفاده نمود.

همچنین برای ماده i شرکت کننده در واکنش، سرعت متوسط تولید i را می‌توان بصورت زیر تعریف نمود:

$$\bar{R}_i = \frac{\Delta[i]}{\Delta t} = \frac{[i]_2 - [i]_1}{t_2 - t_1}$$

بعبارتی سرعت متوسط تولید i یا \bar{R}_i بیانگر سرعت متوسط تغییر تعداد مول‌های ماده i در واحد حجم (همان تغییر غلظت ماده i) در بازه زمانی Δt است. دقت داشته باشید که $[i]_1$ و $[i]_2$ در رابطه بالا، غلظت ماده i در ظرف واکنش در زمانهای t_1 و t_2 هستند.

باتوجه به اینکه در یک واکنش، تغییر تعداد مول‌ها و غلظت‌های مواد واکنش دهنده با ضرایب استوکیومتری آنها متناسب است، برای یک واکنش به صورت زیر:



می‌توان رابطه زیر را بین سرعت‌های لحظه‌ای و متوسط در نظر گرفت:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} &= -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \dots \\ -\frac{1}{a} R_A &= -\frac{1}{b} R_B = \dots = +\frac{1}{c} R_C = +\frac{1}{d} R_D = \dots \\ -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} &= -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dots = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \dots \\ -\frac{1}{a} \bar{R}_A &= -\frac{1}{b} \bar{R}_B = \dots = +\frac{1}{c} \bar{R}_C = +\frac{1}{d} \bar{R}_D = \dots \end{aligned}$$

بعبارتی دیگر می‌توان گفت که نسبت سرعت تولید دو ماده همان نسبت ضرایب استوکیومتری آن دو ماده در واکنش است. تنها بایستی به این نکته نیز توجه داشت که سرعت تولید مواد اولیه و محصولات مستقل از جهت پیشرفت واکنش همواره قرینه همدیگر هستند (مصرف خالص مواد اولیه همراه با تولید خالص محصولات است و بالعکس). مثلاً برای واکنش یاد شده می‌توان روابط زیر را نوشت:

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{a}{b}, \quad \frac{\bar{R}_A}{\bar{R}_B} = \frac{a}{b}, \quad \frac{R_C}{R_A} = \frac{+c}{-a}, \quad \frac{\bar{R}_C}{\bar{R}_A} = \frac{+c}{-a}, \quad \frac{R_D}{R_C} = \frac{d}{c}$$

سرعت واکنش به صورت زیر تعریف می‌شود تا با استفاده از تغییر تعداد مول‌ها و غلظت‌های تمام مواد شرکت کننده در واکنش، مقدار یکسانی برای سرعت واکنش بدست آید:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \dots$$

$$\bar{R} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dots = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \dots$$

بعبارتی سرعت لحظه‌ای واکنش می‌تواند به صورت مشتق زمانی هرکدام از غلظت‌های مواد شرکت کننده در واکنش بر ضریب استوکیومتری آن ماده در نظر گرفته شود. تنها بایستی توجه داشت که ضریب استوکیومتری مواد اولیه به صورت منفی و ضریب استوکیومتری محصولات به صورت مثبت در نظر گرفته شود. مشابهاً سرعت متوسط واکنش نیز می‌تواند به صورت تغییرات نسبت به تغییرات زمان هرکدام از غلظت‌های مواد شرکت کننده در واکنش بر ضریب استوکیومتری آن ماده در نظر گرفته شود. باتوجه به روابط قبلی به آسانی می‌توان روابط زیر را برای سرعت‌های لحظه‌ای و متوسط واکنش و مواد شرکت کننده در واکنش در نظر گرفت:

$$R = -\frac{1}{a} R_A = -\frac{1}{b} R_B = \dots = +\frac{1}{c} R_C = +\frac{1}{d} R_D = \dots$$

$$\bar{R} = -\frac{1}{a} \bar{R}_A = -\frac{1}{b} \bar{R}_B = \dots = +\frac{1}{c} \bar{R}_C = +\frac{1}{d} \bar{R}_D = \dots$$

بعنوان یک مثال، مثال زیر را در نظر بگیرید.

مثال: 5 mol گاز N_2O_5 را وارد یک ظرف 2 لیتری با حجم ثابت می‌نمائیم. $N_2O_5(g)$ به مرور زمان طبق واکنش $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ تجزیه می‌شود. اندازه‌گیری شدت رنگ گاز خرمایی رنگ در زمانهای $t = 30s$ و $t = 60s$ ، تعداد مول NO_2 داخل ظرف واکنش را در این زمان‌ها به ترتیب $3,2$ مول نتیجه می‌دهد ($t = 0$ برابر لحظه شروع واکنش در نظر گرفته شده است). سرعت متوسط واکنش در بازه‌های زمانی 0 تا $30s$ ، $30s$ تا $60s$ و 0 تا $60s$ ثانیه بدست آورید و همچنین جدول زیر را کامل نمائید.

ماده	تعداد مول در $t = 0s$	تعداد مول در $t = 30s$	تعداد مول در $t = 60s$	\bar{R}_i از $t = 30s$ تا $t = 0$	\bar{R}_i از $t = 60s$ تا $t = 30s$	\bar{R}_i از $t = 60s$ تا $t = 0$
N_2O_5	5 mol	؟	؟	؟	؟	؟
NO_2	0	2 mol	3 mol	؟	؟	؟
O_2	0	؟	؟	؟	؟	؟

حل:

سرعت متوسط واکنش برای این واکنش به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{R} = \frac{-\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{+1}{2} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = +2 \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

برحسب تعداد مول‌ها باتوجه به عدم تغییر حجم ظرف با زمان می‌توان سرعت متوسط را به صورت زیر تعریف نمود:

$$\bar{R} = \frac{-\Delta n_{N_2O_5}}{V \Delta t} = \frac{+1}{2} \frac{\Delta n_{NO_2}}{V \Delta t} = +2 \frac{\Delta n_{O_2}}{V \Delta t}$$

برای \bar{R} در بازه زمانی 0 تا $30s$ می‌توان نوشت:

$$\bar{R} = \frac{+1}{2} \frac{\Delta n_{NO_2}}{V \Delta t} = \frac{+1}{2} \times \frac{(2-0)}{2 \times (30-0)} = 0.0167 \frac{mol}{L.S} = 1.67 \times 10^{-2} \frac{mol}{L.S}$$

برای \bar{R} در بازه زمانی 30 تا 60s می توان نوشت:

$$\bar{R} = \frac{+1}{2} \frac{\Delta n_{NO_2}}{V \Delta t} = \frac{+1}{2} \times \frac{(3-2)}{2 \times (60-30)} = 0.0083 \frac{mol}{L.S} = 8.3 \times 10^{-3} \frac{mol}{L.S}$$

برای \bar{R} در بازه زمانی 0 تا 60s می توان نوشت:

$$\bar{R} = \frac{+1}{2} \frac{\Delta n_{NO_2}}{V \Delta t} = \frac{+1}{2} \times \frac{(3-0)}{2 \times (60-0)} = 0.0125 \frac{mol}{L.S} = 1.25 \times 10^{-2} \frac{mol}{L.S}$$

تغییر تعداد مولها و تعداد مولها برای N_2O_5 و O_2 را می توان از روابط زیر محاسبه نمود:

$$\Delta n_{N_2O_5} = \frac{-1}{2} \Delta n_{NO_2}, \Delta n_{O_2} = \frac{+1}{4} \Delta n_{NO_2}$$

\bar{R}_{NO_2} ، $\bar{R}_{N_2O_5}$ و \bar{R}_{O_2} را می توان از روابط زیر محاسبه نمود:

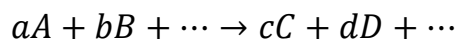
$$\bar{R} = -\bar{R}_{N_2O_5} = \frac{+1}{2} \bar{R}_{NO_2} = +2\bar{R}_{O_2}$$

محاسبات مربوطه جدول صفحه بعد را نتیجه خواهد داد:

ماده	تعداد مول در $t = 0s$	تعداد مول در $t = 30s$	تعداد مول در $t = 60s$	\bar{R}_i از $t = 0$ تا $t = 30s$	\bar{R}_i از $t = 30s$ تا $t = 60s$	\bar{R}_i از $t = 0$ تا $t = 60s$
N_2O_5	5mol	4mol	3.5mol	$-0.0167 \frac{mol}{L.S}$	$-0.0 \frac{mol}{L.S}$	$-0.0125 \frac{mol}{L.S}$
NO_2	0mol	2mol	3mol	$+0.033 \frac{mol}{L.S}$	$+0.0167 \frac{mol}{L.S}$	$+0.025 \frac{mol}{L.S}$
O_2	0mol	0.5mol	0.75mol	$+0.0084 \frac{mol}{L.S}$	$+0.0042 \frac{mol}{L.S}$	$0.0062 \frac{mol}{L.S}$

در مثال بالا، سرعت متوسط واکنش در بازه زمانی $t = 0s$ تا $t = 30s$ از سرعت متوسط واکنش در بازه زمانی $t = 30s$ تا $t = 60s$ بزرگتر است، عبارتی با گذشت زمان سرعت واکنش کاهش می یابد. این مطلب معمولاً در مورد واکنش های شیمیائی صادق است. این مطلب از آنجا ناشی می شود که در اغلب واکنش ها سرعت واکنش شیمیائی با غلظت مواد واکنش دهنده رابطه مستقیم دارد و با گذشت زمان بعثت کاهش غلظت مواد واکنش دهنده، سرعت واکنش نیز کاهش می یابد.

معادله ریاضی که چگونگی بستگی سرعت واکنش به غلظت را نشان می دهد، قانون سرعت دیفرانسیلی نامیده می شود. در اغلب موارد، قانون سرعت دیفرانسیلی به صورت حاصل ضرب غلظت های واکنش دهنده ها که هر کدام توان خودشان را دارند، نوشته می شود. مثلاً برای واکنش:

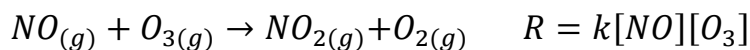


قانون سرعت دیفرانسیلی معمولاً به صورت زیر است:

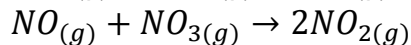
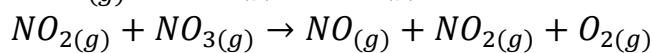
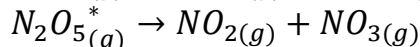
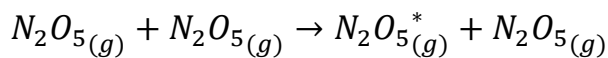
$$R = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

توانها (α ، β و...) بیانگر مرتبه واکنش نسبت به مواد هستند. مثلاً در قانون بالا، مرتبه واکنش نسبت به A برابر α و نسبت به B برابر β است و الی آخر. مجموع توان‌ها را مرتبه کلی واکنش می‌نامند. ثابت k در رابطه بالا، ثابت سرعت ویژه واکنش یا بطور ساده ثابت سرعت نامیده می‌شود که تابعی از ماهیت واکنش دهنده‌ها و دماست.

مرتبه واکنش نسبت به هریک از واکنشگرها لزوماً برابر ضریب استوکیومتری واکنشگر مربوطه در واکنش تحت بررسی نیست و معمولاً بایستی به صورت تجربی تعیین شود. تنها در مورد فرآیندهای اساسی مرتبه واکنش نسبت به هریک از واکنشگرها برابر ضریب استوکیومتری واکنشگرها مربوطه است. فرآیند اساسی واکنش‌هایی هستند که تنها در یک مرحله انجام می‌شوند، درحالیکه فرآیندهای غیراساسی واکنش‌هایی هستند که در چندی مرحله انجام می‌شوند که هر مرحله یک فرآیند اساسی است. بعنوان مثال واکنش زیر تنها در یک مرحله انجام می‌شود و یک فرآیند اساسی است:



درحالیکه واکنش تجزیه N_2O_5 به NO_2 و O_2 طی 4 مرحله یا فرآیند اساسی به صورت زیر انجام می‌گیرد و یک فرآیند غیراساسی است:



حال که به طور مقدماتی با سینتیک واکنش‌های شیمیائی آشنا شدیم، می‌توانیم واکنش‌های تعادلی را از نقطه نظر سینتیک نیز بطور مقدماتی بررسی کنیم. در مورد واکنش‌های تعادلی، هم واکنش رفت انجام می‌پذیرد و هم واکنش برگشت. نتیجه واکنش رفت تبدیل مواد اولیه به محصولات است و نتیجه واکنش برگشت تبدیل محصولات به مواد اولیه است. بالطبع واکنش‌های رفت و برگشت دو عامل متضاد در حال رقابت باهم هستند. سرعت واکنش در اینجا به صورت اختلاف سرعت واکنش رفت و برگشت تعریف می‌شود:

سرعت واکنش برگشت - سرعت واکنش رفت = سرعت واکنش

$$R = R_{\text{رفت}} - R_{\text{برگشت}}$$

در صورتیکه $R_{\text{رفت}} > R_{\text{برگشت}}$ باشد، $R > 0$ و تبدیل خالص مواد اولیه به محصولات را خواهیم داشت. در صورتیکه

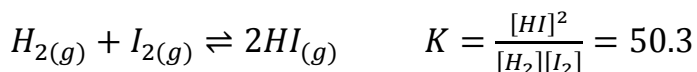
$R_{\text{رفت}} < R_{\text{برگشت}}$ باشد، $R < 0$ و تبدیل خالص محصولات به مواد اولیه را خواهیم داشت. در صورتیکه $R_{\text{رفت}} = R_{\text{برگشت}}$

باشد، $R = 0$ خواهد بود و تبدیل خالصی نخواهیم داشت. بعبارت دیگر در صورت برابری سرعت‌های رفت و برگشت، هر مقدار ماده اولیه بخاطر واکنش رفت به محصولات تبدیل شود، همان مقدار ماده اولیه بخاطر واکنش برگشت با همان سرعت از محصولات تولید خواهد شد. این مطلب برای محصولات نیز صادق است. پس در صورت برابری سرعت‌های رفت و برگشت، غلظت‌های مواد اولیه و محصولات با گذشت زمان تغییر نخواهند کرد و حالتی از عدم تغییر و توازن عمل واکنش‌های رفت و برگشت یا همان تعادل را خواهیم داشت.

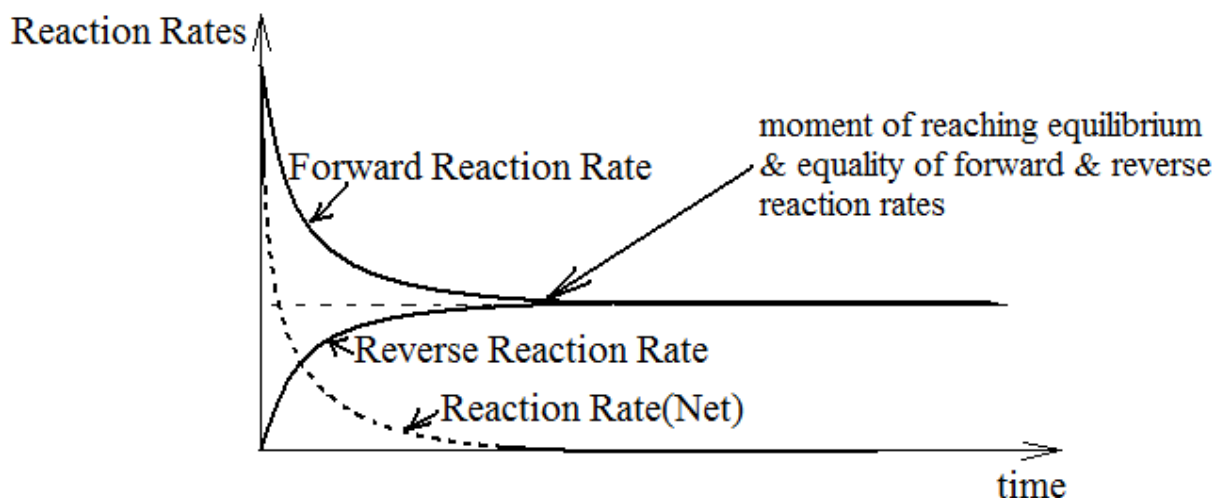
شرایط در واکنش‌های تعادلی به صورتی است که با شروع از هر نقطه‌ای (با هر غلظتی برای مواد اولیه و محصولات) واکنش به سمت برابری سرعت‌های رفت و برگشت و برقراری تعادل پیشرفت خواهد کرد. این شرایط از این مطلب ناشی می‌شود که سرعت واکنش رفت متناسب با غلظت مواد اولیه بعنوان واکنش دهنده در واکنش رفت است و سرعت واکنش برگشت متناسب با غلظت محصولات بعنوان واکنش دهنده در واکنش برگشت است.

در صورتیکه سرعت رفت از سرعت برگشت بیشتر باشد، واکنش بطور خالص در جهت رفت پیشرفت خواهد داشت و با گذشت زمان غلظت مواد اولیه کاهش و غلظت محصولات افزایش خواهد یافت. کاهش غلظت مواد اولیه منجر به کاهش سرعت رفت و افزایش غلظت محصولات منجر به افزایش سرعت واکنش برگشت خواهد شد، تا زمانیکه سرعت‌های رفت و برگشت باهم برابر شوند یا تعادل برقرار شود. با رسیدن به تعادل عدم تغییر غلظت‌ها و سرعت‌های رفت و برگشت را خواهیم داشت و بنابراین بعد از رسیدن به تعادل، سیستم در حالت تعادل باقی خواهد ماند. همین مطالب بطور بالعکس در مورد بیشتر بودن سرعت برگشت از سرعت رفت صادق است.

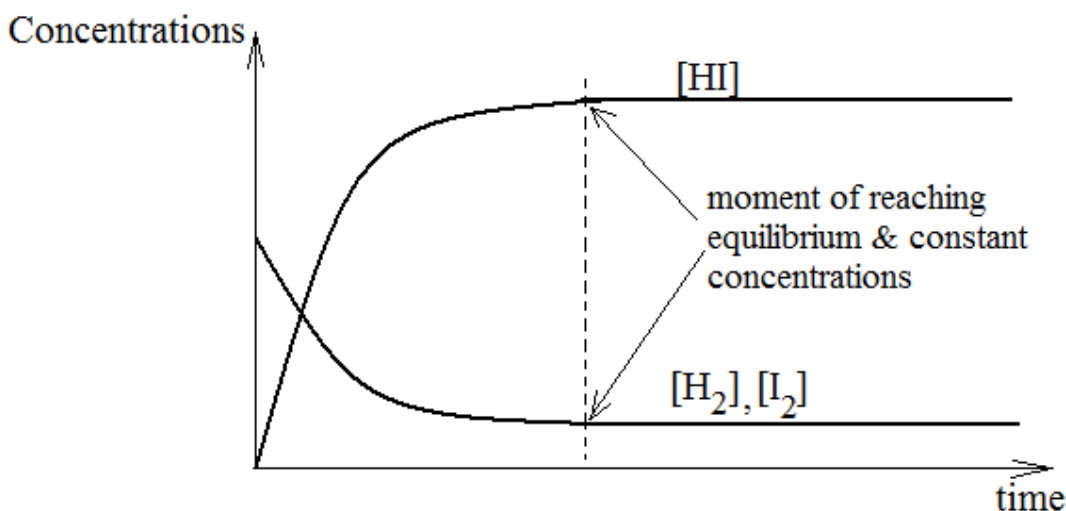
بعنوان مثال واکنش زیر با ثابت تعادل داده شده را در نظر بگیرید:



فرض کنید در یک ظرف با حجم ثابت 1 لیتر، 1 مول از هرکدام از گازهای H_2 و I_2 را وارد کنیم. تغییرات سرعت‌های رفت، برگشت و کل و غلظت‌های H_2 و I_2 و HI برحسب زمان به صورت نمودارهای زیر خواهند بود:



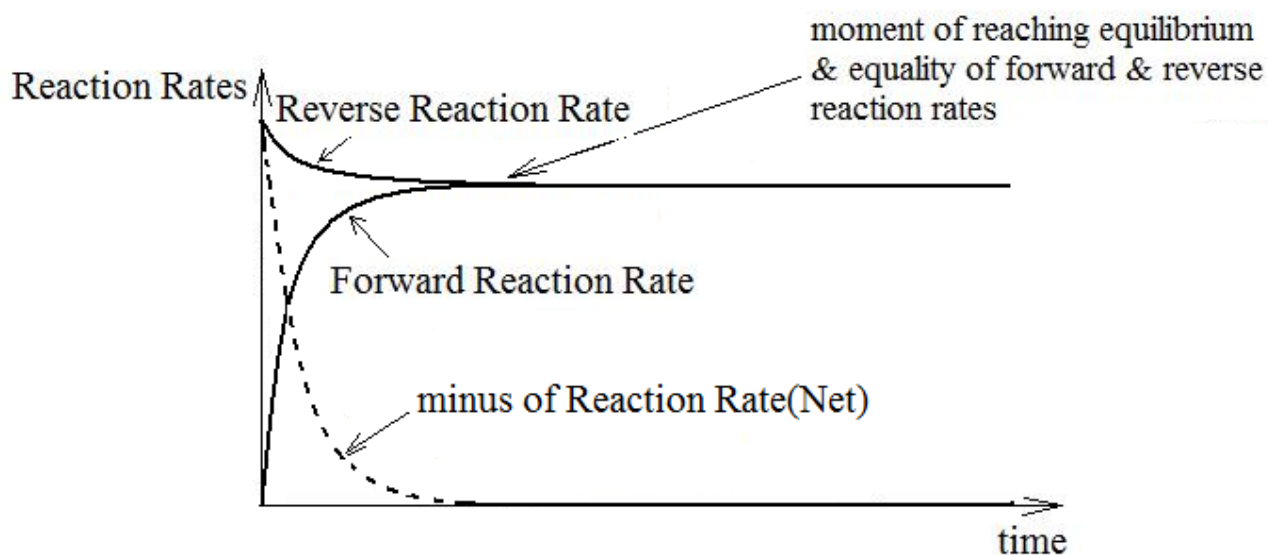
شکل: نمودار سرعت‌ها برحسب زمان برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ با فرض شروع با $n_{H_2} = n_{I_2} = 1 \text{ mol}$



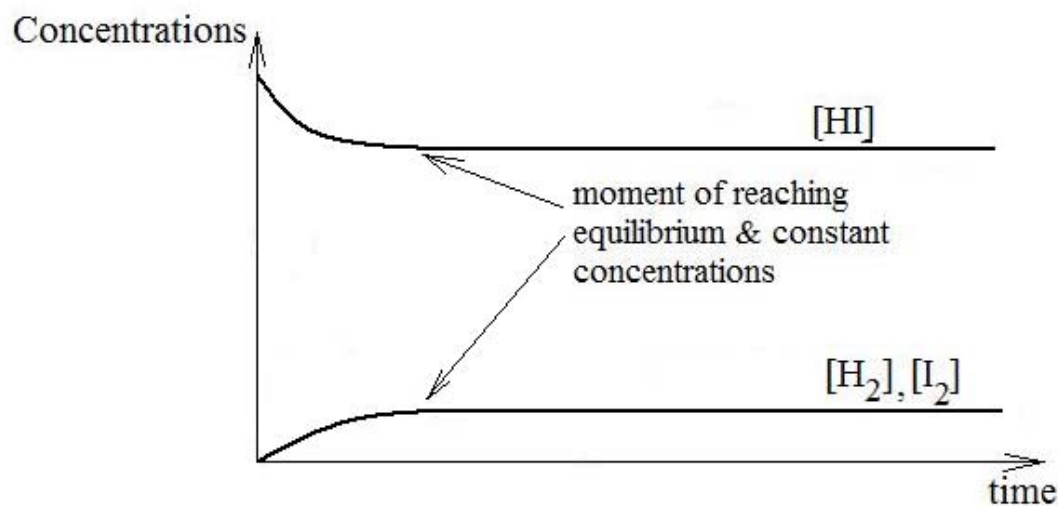
شکل: نمودار غلظت‌ها برحسب زمان برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ با فرض شروع با $n_{H_2} = n_{I_2} = 1 \text{ mol}$

همانطور که در نمودارها دیده می‌شود، در ابتدا بعلت بالا بودن غلظت مواد اولیه سرعت رفت بالاست، در حالیکه بعلت پایین بودن غلظت محصولات سرعت برگشت پایین است (در لحظه شروع صفر است). بهمین جهت در شروع مواد اولیه به سرعت محصولات بطور خالص تبدیل می‌شوند و کاهش سریع غلظت مواد اولیه و افزایش سریع غلظت محصولات را داریم که منجر به کاهش سریع سرعت رفت و افزایش سریع سرعت برگشت می‌شود. با کاهش سرعت رفت و افزایش سرعت برگشت، تبدیل خالص مواد اولیه به محصولات کندتر می‌شود که منجر به تغییر کندتر غلظت مواد اولیه و محصولات و بالطبع سرعت واکنش‌های رفت و برگشت می‌شود. بهر حال در نهایت سرعت واکنش‌های رفت و برگشت باهم برابر می‌شوند که منجر به سرعت واکنش برابر صفر و غلظت‌های ثابت با زمان می‌شود یا بعبارتی تعادل برقرار می‌شود. غلظت‌های ثابت بعد از برقراری تعادل در رابطه ثابت تعادل صدق می‌کنند.

حال فرض کنید در یک ظرف با حجم ثابت 1 لیتر، 1 مول گاز HI وارد کنیم. تغییرات سرعت‌های رفت، برگشت و کل و غلظت‌های H_2 و I_2 و HI بر حسب زمان به صورت نمودارهای زیر خواهند بود:



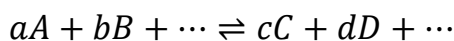
شکل: نمودار سرعت‌ها بر حسب زمان برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ با فرض شروع با $n_{HI} = 1 \text{ mol}$



شکل: نمودار غلظت‌ها برحسب زمان برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ با $n_{HI} = 1 \text{ mol}$ شروع با

در این حالت نیز نمودارها ویژگی‌های زیر را از خود نشان می‌دهند. کاهش سرعت برگشت و افزایش سرعت رفت را تا برابری این دو باهم داریم. در ابتدا نرخ تغییرات سرعت‌ها و غلظت‌ها بالاست، اما به مرور زمان افت می‌کند (کندتر می‌شود) تا در نهایت موقع رسیدن به تعادل نرخ تغییرات به صفر می‌رسد. بعداز برقراری تعادل، غلظت‌ها، غلظت‌های تعادلی هستند و در رابطه ثابت تعادل صدق می‌کنند. همچنین بعداز برقراری تعادل برابری سرعت‌های رفت و برگشت و صفر شدن سرعت واکنش را داریم. تمام این ویژگی‌ها می‌تواند براساس مطالب قبلی توجیه شود (چگونه!!؟)

همانطور که بارها گفتیم، بعداز برقراری تعادل سرعت واکنش‌های رفت و برگشت باهم برابر است. این مطلب می‌تواند برای پیدا کردن رابطه بین ثابت تعادل و ثابت سرعت واکنش‌های رفت و برگشت بکار رود. در مورد واکنش اساسی به فرم زیر:



سرعت‌های رفت و برگشت به صورت زیر به غلظت‌ها مرتبط خواهند بود:

$$\text{سرعت رفت} = k_1[A]^a[B]^b \dots$$

$$\text{سرعت برگشت} = k_{-1}[C]^c[D]^d \dots$$

که k_1 و k_{-1} به ترتیب ثابت سرعت‌های ویژه واکنش‌های رفت و برگشت هستند. برابری سرعت‌های رفت و برگشت بعد از برقراری تعادل به صورت برقراری رابطه زیر بین غلظت‌های تعادلی می‌تواند در نظر گرفته شود:

$$k_1[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b \dots = k_{-1}[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d \dots$$

این رابطه به صورت زیر می‌تواند نوآرایی شود:

$$\frac{[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d \dots}{[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b \dots} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

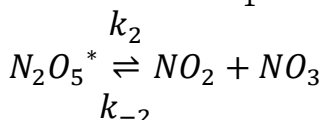
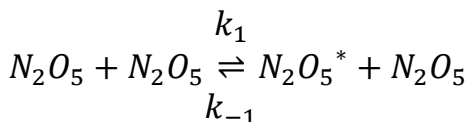
سمت چپ رابطه بالا همان رابطه ثابت تعادل است و برابر ثابت تعادل واکنش (K) است پس داریم:

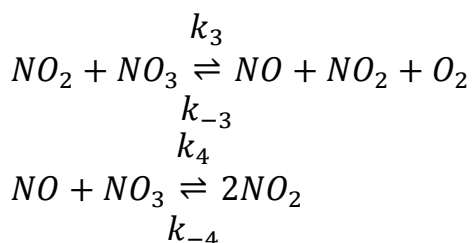
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

بعبارتی در یک واکنش تعادلی اساسی، ثابت تعادل برابر نسبت ثابت سرعت واکنش رفت به ثابت سرعت واکنش برگشت است.

در واکنش تعادلی غیراساسی، هر فرآیند اساسی یا هر مرحله که در کنار مراحل دیگر واکنش غیراساسی کل را تشکیل می‌دهد، بایستی خود تعادلی باشد و بنابر اصل برگشت پذیری میکروسکوپی یا اصل موازنه جزیه‌جز (که بیان می‌کند در تعادل، هر فرآیند اساسی بوسیله واکنش معکوس خود دقیقاً موازنه می‌شود)، بایستی در هنگام برقراری تعادل سرعت‌های رفت و برگشت برابری داشته باشد. براساس این مطالب برای هر واکنش تعادلی غیراساسی، ثابت تعادل برابر نسبت حاصلضرب ثابت سرعت‌های رفت تمام مراحل یا فرآیندهای اساسی به حاصلضرب ثابت سرعت‌های برگشت تمام مراحل یا فرآیندهای اساسی خواهد بود، البته به شرطی که مجموع فرآیندهای اساسی حتماً برابر واکنش تعادلی غیراساسی در نظر گرفته شده باشد.

بعنوان مثال واکنش تعادلی غیراساسی تجزیه N_2O_5 به NO_2 و O_2 را در نظر بگیرید که شامل فرآیندهای اساسی زیر است:





در هنگام برقراری تعادل بایستی سرعت‌های رفت و برگشت در هر فرآیند اساسی باهم برابر باشند که چهار رابطه زیر را بین غلظت‌های تعادلی نتیجه می‌دهد:

$$k_1[N_2O_5]_{eq}^2 = k_{-1}[N_2O_5^*]_{eq}[N_2O_5]_{eq}$$

$$k_2[N_2O_5^*]_{eq} = k_{-2}[NO_2]_{eq}[NO_3]_{eq}$$

$$k_3[NO_2]_{eq}[NO_3]_{eq} = k_{-3}[NO]_{eq}[NO_2]_{eq}[O_2]_{eq}$$

$$k_4[NO]_{eq}[NO_3]_{eq} = k_{-4}[NO_2]_{eq}$$

از رابطه اول چهار رابطه بالا، $[N_2O_5^*]_{eq}$ به صورت زیر نتیجه می‌شود:

$$[N_2O_5^*]_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} [N_2O_5]_{eq}$$

با جایگذاری $[N_2O_5^*]_{eq}$ در رابطه دوم چهار رابطه داده شده، $[NO_3]_{eq}$ به صورت زیر نتیجه می‌شود:

$$[NO_3]_{eq} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \frac{[N_2O_5]_{eq}}{[NO_2]_{eq}}$$

با جایگذاری $[NO_3]_{eq}$ بدست آمده در رابطه سوم، $[NO]_{eq}$ به صورت زیر نتیجه خواهد شد:

$$[NO]_{eq} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} \frac{[N_2O_5]_{eq}}{[NO_2]_{eq}[O_2]_{eq}}$$

با جایگذاری $[NO]_{eq}$ و $[NO_3]_{eq}$ بدست آمده در رابطه چهارم، خواهیم داشت:

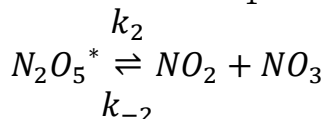
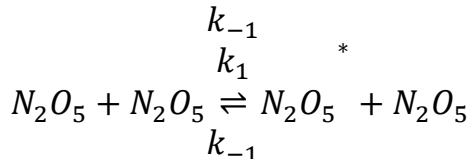
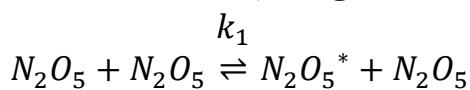
$$4 \times \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} \times \frac{[N_2O_5]_{eq}}{[NO_2]_{eq}[O_2]_{eq}} \times \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \frac{[N_2O_5]_{eq}}{[NO_2]_{eq}} = k_{-4} [NO_2]_{eq}^2$$

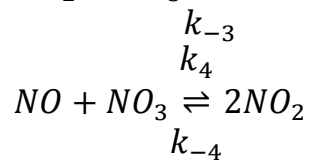
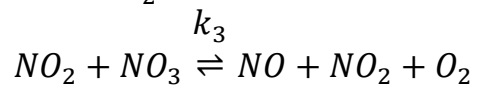
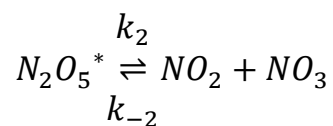
$$\Rightarrow \frac{[N_2O_5]_{eq}^2}{[NO_2]_{eq}^4 [O_2]_{eq}} = \frac{k_1^2 k_2^2 k_3 k_4}{k_{-1}^2 k_{-2}^2 k_{-3} k_{-4}}$$

$$\Rightarrow K = \frac{k_1^2 k_2^2 k_3 k_4}{k_{-1}^2 k_{-2}^2 k_{-3} k_{-4}}$$

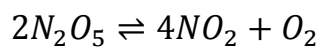
بنابراین ثابت تعادل به صورت نسبت حاصلضرب ثابت سرعت‌های رفت به حاصلضرب ثابت سرعت‌های برگشت حاصل می‌شود.

علت به توان دو رسیدن ثابت سرعت‌های رفت و برگشت فرآیندهای اساسی اول و دوم اینست که برای آنکه جمع 4 فرآیند اساسی، واکنش تجزیه N_2O_5 به NO_2 و O_2 را نتیجه بدهد، بایستی فرآیندهای اساسی اول و دوم در دو ضرب شود یا معادلاً دوبار در نظر گرفته شوند. درواقع بایستی به صورت زیر فرآیندهای اساسی را در نظر می‌گرفتیم:





که جمع شش فرآیند اساسی بالا، واکنش زیر را نتیجه می‌دهد:



جمله بیان شده برای رابطه ثابت تعادل و ثابت سرعت‌های مراحل یک واکنش تعادلی غیراساسی به وضوح برقرار است.

تعادل در واکنش و ترمودینامیک (پیشرفته)

همانطور که قبلاً گفته شد، تابع حالت پتانسیل شیمیائی (μ) نقش مهمی در بررسی تعادل مادی در یک سیستم دارد. فرض کنید یک فاز متشکل از مواد مختلف در دمای T و فشار P داریم. برای این فاز می‌توان انرژی گیبس (G) فاز در نظر گرفت که تابعی از دما، فشار، مقدار مول و جنس هریک از مواد موجود در فاز است. پتانسیل شیمیائی ماده i بیانگر سرعت تغییرات انرژی گیبس فاز نسبت به مول‌های ماده i بیانگر سرعت تغییرات انرژی گیبس فاز نسبت به مول‌های سایر اجزاء فاز است و بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

بعبارتی پتانسیل شیمیائی ماده i در یک فاز، مشتق جزئی انرژی گیبس آن فاز نسبت به تعداد مول‌های ماده i در دما، فشار و تعداد مول‌های سایر اجزاء ثابت است. دقت کنید که حتی اگر ماده i داخل فاز تحت بررسی وجود نداشته باشد، همچنان می‌توان ماده i را وارد فاز تحت بررسی نمود و مقدار تغییرات انرژی گیبس فاز نسبت به مول‌های ماده i را بدست آورد. بعبارتی حتی اگر ماده i در فاز تحت بررسی موجود نباشد، برای آن همچنان می‌توان پتانسیل شیمیائی در فاز تحت بررسی تعریف نمود و در نظر گرفت. بهر حال در نظر گرفتن پتانسیل شیمیائی موادی که در سیستم وجود ندارند و به وجود نیز نخواهند آمد، فایده‌ای نخواهد داشت.

پتانسیل شیمیائی ماده i در هر فاز تابعی از دما، فشار و ترکیب فاز است و می‌تواند به صورت زیر در نظر گرفته شود.

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

که در رابطه بالا، T بیانگر دما، P بیانگر فشار و n_1, n_2, \dots بیانگر تعداد مول‌های مواد موجود در فاز است. از آنجائیکه با تغییر تعداد مول‌های ماده i ، ترکیب فاز تغییر می‌کند، μ_i نیز تغییر خواهد کرد. با این وجود برای تغییرات کم یا ناچیز تعداد مول‌های ماده i ، می‌توان ترکیب فاز و μ_i را تقریباً ثابت در نظر گرفت و مقدار متوسط یا ثابت μ_i را بصورت زیر بدست آورد:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\Delta G}{\Delta n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

که $\bar{\mu}_i$ بیانگر پتانسیل شیمیائی متوسط است.

مثال: پتانسیل شیمیائی ماده i را در یک فاز دلخواه بدست آورید، در صورتیکه بدانیم افزودن 0.001 mol از ماده i به داخل فاز با فرض ثابت ماندن T, P و تعداد مول سایر اجزاء، مقدار انرژی آزاد گیبس فاز را باندازه -50 J تغییر دهد.

حل:

مقدار پتانسیل شیمیائی متوسط را می‌توان به صورت زیر بدست آورد:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\Delta G}{\Delta n} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{-50 \text{ J}}{0.001 \text{ mol}} \right) = -50 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \Rightarrow \bar{\mu}_i = -50 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

از آنجائیکه پتانسیل شیمیائی نسبت تغییرات بسیار جزئی دو خاصیت مقداری است، بایستی یک کمیت شدتی باشد. بهمین جهت برای نمایش وابستگی μ_i به ترکیب درصد فاز می‌توانیم به جای تعداد مول‌ها از کسرهای مولی بصورت زیر استفاده کنیم:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots)$$

که x_1, x_2, \dots کسرهای مولی اجزاء سازنده فاز است.

ساده‌ترین حالت ممکن در مورد μ_i ، سیستم تک فاز از ماده خالص i است. در صورتیکه G_{m_i} را انرژی آزاد گیبس مولی ماده i در شرایط T و P سیستم تعریف کنیم، باتوجه به مقداری بودن انرژی آزاد گیبس نتیجه می‌شود که:

$$G = n_i G_{m_i}$$

باتوجه به مستقل بودن G_{m_i} از تعداد مول i برای μ_i خواهیم داشت:

$$\mu_i = G_{m_i}$$

بنابراین برای یک ماده خالص پتانسیل شیمیائی برابر انرژی آزاد گیبس مولی است. اما بایستی بخاطر داشت که این مطلب در شرایط مخلوط با مواد دیگر لزوماً صادق نیست.

حال که با پتانسیل شیمیائی بصورت مقدماتی آشنا شدیم، به سراغ تعادل مادی در یک واکنش شیمیائی می‌رویم. باتوجه به قانون دوم ترمودینامیک، فرآیندها در جهتی انجام می‌شوند که مقدار آنتروپی جهان را افزایش بدهند. در یک سیستم مادامیکه امکان پذیر باشد، فرآیندهایی که آنتروپی جهان را افزایش می‌دهند، رخ خواهند داد تا زمانیکه آنتروپی جهان به ماکزیمم ممکن خود برسد. بنابراین زمانی سیستم به توازن یا حالت تعادل خواهد رسید که آنتروپی جهان یا همان مجموع آنتروپی سیستم و آنتروپی محیط به ماکزیمم مقدار ممکن خود برسد. در حالت تعادل علاوه بر ماکزیمم بودن آنتروپی جهان، بایستی مقدار تغییرات جزئی مقدار آنتروپی جهان نسبت به تغییرات جزئی مقدار هر کمیت در داخل خود سیستم برابر صفر باشد. عبارتی بایستی داشته باشیم:

$$dS_{\text{جهان}} = 0$$

در صورتیکه $dS_{\text{جهان}}$ برای تغییر یک کمیت با در نظر گرفتن تغییرات و تأثیرات سایر کمیت‌ها در تعادل منفی باشد، بصورت خود بخودی آن کمیت کاهش خواهد یافت و مقدار آنتروپی جهان افزایش خواهد یافت و بعلاوه تغییرات مربوطه حالت سیستم تغییر خواهد کرد و سیستم اولیه نمی‌تواند در تعادل فرض شود. در صورتیکه $dS_{\text{جهان}}$ نسبت به تغییر یک کمیت مثبت باشد بصورت خود بخودی در صورت امکان فرآیند یا تغییری رخ خواهد داد که آن کمیت افزایش و مقدار آنتروپی جهان افزایش یابد و در نتیجه سیستم اولیه دچار تغییر حالت خواهد شد و نمی‌تواند در تعادل فرض شود. در ترمودینامیک می‌توان نشان داد که روابط زیر صادقند:

$$\Delta S_{\text{جهان}} = \frac{-\Delta G_{\text{سیستم}}}{T} \quad P, T \text{ ثابت، فقط کار } P - V$$

$$\Delta S_{\text{جهان}} = \frac{-\Delta A_{\text{سیستم}}}{T} \quad P, V, T \text{ ثابت، فقط کار } P - V$$

در سیستم بسته‌ای که فقط قادر به انجام کار $P - V$ است، در P, T ثابت یا در V, T ثابت، تغییرات یا فرآیندهای امکان‌پذیر تغییر مقدار مواد حاضر در سیستم خواهد بود و زمانی سیستم به تعادل خواهد رسید که $\Delta S_{\text{جهان}}$ برای هر نوع تبدیل یا جابجایی برای مواد حاضر در سیستم برابر صفر باشد و بنابراین مقدار مواد حاضر در سیستم با گذشت زمان تغییر نکنند و یا عبارتی تعادل مادی داشته باشیم. باتوجه به ماکزیمم شدن آنتروپی جهان در تعادل و برقراری $dS_{\text{جهان}} = 0$ در هنگام

برقراری تعادل و همچنین روابط قبلی می‌توان نتیجه‌گیری نمود که «برای سیستم بسته‌ای که فقط کار به صورت $P - V$ می‌تواند مبادله کند، برای برقراری تعادل مادی در P, T ثابت بایستی تابع انرژی آزاد گیبس سیستم (G) مینیمم شود و

$dG = 0$ باشد و برای برقراری تعادل مادی در V, T ثابت بایستی تابع انرژی آزاد هلمولتز (A) مینیمم شود و $dA = 0$ باشد».

بنابراین واکنش $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$ زمانی به تعادل خواهد رسید یا تبدیل مواد اولیه به محصولات یا بالعکس متوقف خواهد شد که در دما و فشار ثابت، G سیستم محتوی این واکنش به مینیمم خود برسد و $dG = 0$ باشد. باتوجه به اینکه تغییر تعداد مول‌های مواد مختلف در واکنش باهم رابطه دارند، بایستی تغییر G سیستم بخاطر تغییر مول تمام مواد حاضر در واکنش در نظر گرفته شود. در طول واکنش شیمیائی، تغییر در تعداد مول‌های هر ماده متناسب با ضریب استوکیومتری آن ماده در واکنش است که ثابت تناسب برای همه اجزاء یکسان است. این ثابت تناسب یکسان پیشرفت واکنش نامیده می‌شود و با $\Delta\delta$ نمایش داده می‌شود. مثلاً برای واکنش یاد شده داریم:

$$\Delta n_A = -a\Delta\delta, \Delta n_B = -b\Delta\delta, \dots, \Delta n_C = +c\Delta\delta, \Delta n_D = +d\Delta\delta, \dots$$

$$dn_A = -ad\delta, dn_B = -bd\delta, \dots, dn_C = +cd\delta, dn_D = +dd\delta, \dots$$

باتوجه به بحث‌های قبلی، در $\Delta\delta$ ای تعادل برقرار خواهد شد که G مینیمم باشد و $\frac{dG}{d\delta} = 0$ شرط می‌تواند به صورت زیر برای بدست آوردن شرط دیگری در مورد پتانسیل‌های شیمیائی بکار رود:

$$\frac{dG}{d\delta} = \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{T,P,n_{j \neq C}} \times \left(\frac{\partial n_C}{\partial \delta} \right) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_D} \right)_{T,P,n_{j \neq D}} \times \left(\frac{\partial n_D}{\partial \delta} \right) + \dots \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_{j \neq A}} \times \left(\frac{\partial n_A}{\partial \delta} \right) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_{j \neq B}} \times \left(\frac{\partial n_B}{\partial \delta} \right) + \dots \right\}$$

$$= \mu_C \times c + \mu_D \times d + \dots - \mu_A \times a + \mu_B \times b - \dots = 0$$

$$\Rightarrow (c \times \mu_C + d \times \mu_D + \dots) - (a \times \mu_A + b \times \mu_B + \dots) = 0$$

$$\Rightarrow (c \times \mu_C + d \times \mu_D + \dots) = (a \times \mu_A + b \times \mu_B + \dots)$$

بنابراین هنگامی در سیستم تعادل مادی برقرار می‌شود که مجموع حاصلضرب ضرایب استوکیومتری و پتانسیل شیمیائی محصولات و مواد اولیه با همدیگر برابر باشند.

در صورتیکه نحوه تغییرات پتانسیل شیمیائی هر ماده با ترکیب درصد مخلوط موجود در سیستم را بدانیم، می‌توانیم از معادله قبلی برای بدست آوردن ترکیب درصد مخلوط در حالت تعادل استفاده کنیم. متأسفانه یک تابع همگانی وجود ندارد که در کلیه حالات برای محاسبه پتانسیل شیمیائی هر ماده دلخواه در هر مخلوط دلخواه بر حسب دما، فشار و ترکیب درصد مخلوط بکار رود و تنها برای برخی موارد مادی تابعی برای محاسبه پتانسیل شیمیائی بدست آمده است. بعنوان مثال یکی از این موارد ماده را که پتانسیل شیمیائی جزء i در مخلوط گاز ایده‌آل را نتیجه می‌دهد، بررسی می‌کنیم. در حالت کلی پتانسیل شیمیائی جزء i در مخلوط بایستی تابعی از دما، فشار و کسر مولی هر یک از گونه‌های موجود در مخلوط باشد، اما از آنجائیکه در مخلوط گاز ایده‌آل برهم‌کنش‌های بین مولکولی حضور ندارند، حضور گازهای دیگر در مخلوط تأثیری بر پتانسیل شیمیائی جزء i نخواهد داشت و پتانسیل شیمیائی جزء i در مخلوط بایستی تنها تابعی از دما و فشار جزئی گونه i در مخلوط باشد و با پتانسیل شیمیائی گاز خالص i با همان دما و فشار جزئی برابر باشد. برای محاسبه پتانسیل شیمیائی گاز خالص i در دمای T و فشار P_i از برابری μ_i و G_{m_i} برای مواد خالص بصورت زیر بهره می‌گیریم:

$$\mu_i = G_{m_i} \Rightarrow d\mu_i = dG_{m_i}$$

از ترمودینامیک می‌دانیم که برای سیستم بسته، فرآیند برگشت‌پذیر و فقط کار $P - V$ داریم:

$$dG_{m_i} = -S_{m_i}dT + V_{m_i}dP$$

در T ثابت برای گاز کامل خواهیم داشت:

$$d\mu_i = V_{m_i}dP = \left(\frac{RT}{P} \right) dP$$

در صورتیکه در دمای ثابت T ، فشار گاز از P_1 به P_2 تغییر کند، انتگرال‌گیری از رابطه بالا نتیجه می‌دهد:

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = \Delta\mu = \int d\mu = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{RT}{P}\right) dP = \int_{P_1}^{P_2} RT \frac{dP}{P} = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

در صورتیکه P_1 برابر فشار استاندارد 1 بار باشد، $\mu(T, P_1)$ برابر پتانسیل شیمیایی گاز در حالت استاندارد در دمای T ($\mu^\circ(T)$) خواهد بود و خواهیم داشت:

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{1\text{bar}}\right)$$

در نهایت می توان نتیجه گیری نمود که پتانسیل شیمیایی جزء i در مخلوط گاز ایده آل برابر است با:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots) = \mu_i(T, P_i) = \mu_i(T, x_i P) = \mu_i^\circ + RT \ln\left(\frac{P_i}{1\text{bar}}\right)$$

بعلت وجود برهم کنش های بین مولکولی، محاسبه μ_i برای مخلوطهای حقیقی به سادگی مورد مخلوط گاز ایده آل امکان پذیر نیست. اما رابطه در نظر گرفته شده برای محاسبه پتانسیل شیمیایی جزء i مشابه رابطه بدست آمده قبلی است، با این تفاوت که بجای P_i از فعالیت ماده i که با a_i (حرف اول کلمه *Activity*) نشان داده می شود، استفاده می شود:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad \text{در دمای ثابت } T$$

فعالیت ماده i در واقع براساس رابطه بالا به صورت زیر تعریف می شود:

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}\right)$$

تفاوت اصلی فعالیت با دیگر کمیت های مشخص کننده ترکیب درصد مخلوط مثل فشار جزئی در مورد مخلوط گازهای ایده آل یا غلظت مولاریته در اینست که فعالیت برهم کنش های بین مولکولی را نیز در نظر می گیرد. عبارتی فعالیت غلظت مؤثر گونه ها در یک مخلوط را اندازه می گیرد که در آن غلظت مؤثر اثر جاذبه ها و دافعه های گونه های موجود در مخلوط باهم در نظر گرفته شده است. فعالیت اثر محیط روی فعالیت شیمیایی و تمایل گونه برای انجام واکنش های شیمیایی را در نظر می گیرد. در صورتیکه در یک مخلوط، گونه i برهم کنش خالصی به صورت جاذبه از طرف دیگر گونه های موجود در مخلوط احساس کند، میل گونه i به تغییر شکل و انجام واکنش های شیمیایی کاهش خواهد یافت و حضور در واکنش های شیمیایی به مقدار کمتری از آنچه براساس مقدار حضور واقعی i در مخلوط حدس زده می شود خواهد بود. عبارتی غلظت مؤثر یا فعالیت گونه i با افزایش برهم کنش های جاذبه کاهش می یابد. عکس این مطلب در مورد برهم کنش خالص به صورت دافعه صادق است. در صورتیکه برهم کنش خالص صفر یا تقریباً صفر باشد (بخاطر برابر بودن تقریبی یا دقیق جاذبه ها و دافعه ها یا عدم وجود برهم کنش های بین مولکولی)، غلظت مؤثر و غلظت واقعی باهم دقیقاً یا تقریباً برابر خواهند بود و فعالیت می تواند با دیگر کمیت های مشخص کننده ترکیب درصد مثل فشار جزئی یا مولاریته برابر در نظر گرفته شود. تنها بایستی در نظر داشت که فعالیت معمولاً به صورت یک کمیت بدون بعد تعریف می شود. در مورد مخلوط گازهای حقیقی در حالت رقیق می توان از برهم کنش های بین مولکولی چشم پوشید و فعالیت گونه i را با فشار جزئی گونه i برابر در نظر گرفت:

$$a_i \approx \frac{P_i}{1\text{atm}} \quad \text{یا} \quad a_i \approx \frac{P_i}{1\text{bar}}$$

در رابطه اول P_i برحسب atm و در رابطه دوم P_i برحسب bar در نظر گرفته شده است و تقسیم بر 1atm یا 1bar به منظور نتیجه گرفتن فعالیت به صورت یک کمیت بی بعد است.

در مورد محلول های مایع در حالت رقیق می توان از جاذبه و دافعه یون ها باهم چشم پوشید و فعالیت گونه i را با غلظت گونه i برابر در نظر گرفت:

$$a_i \approx \frac{\text{مولالیتته } i}{1M} \quad \text{یا} \quad a_i \approx \frac{\text{مولالیتته } i}{1m}$$

در حالت کلی که برهم کنش‌های بین مولکولی داریم، فعالیت و فشار جزئی یا غلظت توسط ضریب فعالیت بهم مرتبط می‌شوند. در مورد گازها بجای فعالیت از فوگاسیته (f) نیز استفاده می‌شود. در مورد گازها رابطه فعالیت یا فوگاسیته با فشار جزئی به صورت زیر است:

$$a_i = \phi_i \frac{P_i}{P^\circ} = \phi_i \frac{x_i P}{P^\circ}$$

که ϕ_i ضریب فوگاسیته یا ضریب فعالیت است و تقسیم بر فشار استاندارد P° به منظور نتیجه گرفتن a_i یا f_i به صورت بی-بعد است.

در مورد محلول‌های مایع رابطه فعالیت با غلظت می‌تواند به صورت‌های زیر در نظر گرفته شود:

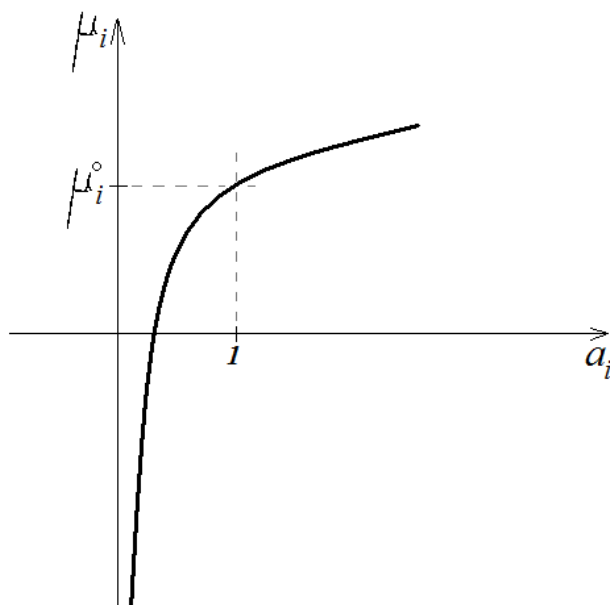
$$a_i = f_{x,i} x_i$$

$$a_i = f_{cm,i} \frac{C_{m_i}}{(1m)}$$

$$a_i = f_{CM,i} \frac{C_{M_i}}{(1M)}$$

$$a_i = f_{c,i} \frac{C_i}{(1g/Lit)}$$

که x_i ، C_{m_i} ، C_{M_i} ، C_i ، $f_{x,i}$ ، $f_{cm,i}$ ، $f_{CM,i}$ و $f_{c,i}$ به ترتیب کسر مولی، مولالیتته، مولالیتته، مولالیتته، غلظت معمولی، ضریب فعالیت کسر مولی، ضریب فعالیت مولالیتته، ضریب فعالیت مولالیتته و ضریب فعالیت معمولی گونه i هستند. رابطه بدست آمده برای μ_i بر حسب a_i می‌تواند برای رسم نمودار μ_i بر حسب a_i بصورت زیر بکار رود:



شکل: نمودار پتانسیل شیمیائی گونه i (μ_i) بر حسب فعالیت گونه i (a_i)

همانطور که نمودار نشان می‌دهد، μ_i برحسب a_i یک تابع اکیداً صعودی است و افزایش a_i باعث افزایش μ_i می‌شود و بالعکس. همانطور که قبلاً گفتیم، در یک واکنش شیمیائی مواد از فرم با μ بالاتر به فرم با μ پایین‌تر تبدیل می‌شوند. این تبدیل با توجه به رابطه μ_i و a_i باعث کاهش μ فرم با μ بالاتر و افزایش μ فرم با μ پایین‌تر می‌شود تا زمانی که μ ها باهم برابر شوند و تعادل مادی برقرار شود. با جایگذاری μ_i برحسب a_i در شرط تعادل مادی برحسب پتانسیل شیمیائی می‌توانیم بصورت زیر رابطه a_i ها در هنگام برقراری تعادل مادی با ΔG° (تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش) را بدست آوریم:

$$\begin{aligned} a \times \mu_A + b \times \mu_B + \dots &= c \times \mu_C + d \times \mu_D + \dots \\ \Rightarrow a \times (\mu_A^\circ + RT \ln(a_A)) + b \times (\mu_B^\circ + RT \ln(a_B)) + \dots &= \\ c \times (\mu_C^\circ + RT \ln(a_C)) + d \times (\mu_D^\circ + RT \ln(a_D)) + \dots & \\ \Rightarrow (c \times \mu_C^\circ + d \times \mu_D^\circ + \dots) - (a \times \mu_A^\circ + b \times \mu_B^\circ + \dots) &= \\ \{[cRT \ln(a_C) + dRT \ln(a_D) + \dots] - [aRT \ln(a_A) + bRT \ln(a_B) + \dots]\} &= \\ \{[RT \ln(a_C^c) + RT \ln(a_D^d) + \dots] - [RT \ln(a_A^a) + RT \ln(a_B^b) + \dots]\} &= \\ -RT \ln\left(\frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots}\right) & \\ \Rightarrow \Delta G^\circ = \sum_{\text{محصولات}} \mu^\circ - \sum_{\text{مواد اولیه}} \mu^\circ = -RT \ln K & \end{aligned}$$

که در رابطه بالا K به صورت زیر تعریف شده است:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

K برابر حاصلضرب فعالیت محصولات به توان ضرایب استوکیومتریشان بخش بر حاصلضرب فعالیت مواد اولیه به توان ضرایب استوکیومتریشان است و ثابت تعادل نامیده می‌شود. دقت داشته باشید که فعالیت‌ها در رابطه ثابت تعادل، فعالیت‌ها در لحظه برقراری تعادل هستند و می‌توان آنها را فعالیت‌های تعادلی نامید و با اندیس eq (دو حرف اول کلمه *Equilibrium*) می‌توان آنها را مشخص ساخت و رابطه ثابت تعادل را به صورت زیر نوشت:

$$K = \frac{a_{Ceq}^c a_{Deq}^d \dots}{a_{Aeq}^a a_{Beq}^b \dots}$$

بیشتر اوقات برای خلاصه و ساده‌نویسی از نوشتن اندیس eq خودداری می‌شود، اما بایستی همواره بخاطر برد که رابطه ثابت تعادل برای فعالیت‌های تعادلی نوشته می‌شود.

باتوجه به رابطه K با ΔG° می‌توان نتیجه گرفت که ثابت تعادل یک عدد ثابت است که مقدار این عدد ثابت تابعی از تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش (ΔG°) و دما (T) است و مستقل از مقدار فعالیت‌هاست. همچنین باتوجه به بدون بعد بودن فعالیت‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که K نیز کمیتی بدون بعد است. باتوجه به رابطه فعالیت و غلظت که به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$a_i = f_i \times C_i$$

که در آن C_i برای اجزای مخلوط گازی بهتر است برابر فشار جزئی گونه و برای اجزاء محلول‌های مایع بهتر است برابر مولاریته یا مولالیته گونه در نظر گرفته شود و f_i ضریب فعالیت گونه i براساس نوع C_i در نظر گرفته شده است، می‌توان رابطه ثابت تعادل را به صورت زیر نوشت:

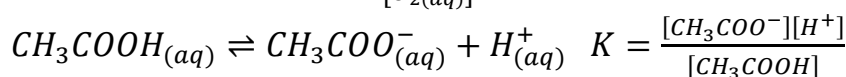
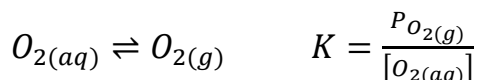
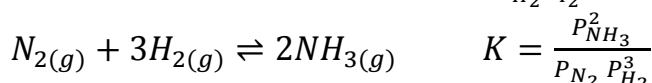
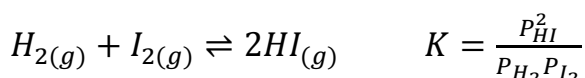
$$K = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} = \frac{(f_C C_C)^c (f_D C_D)^d \dots}{(f_A C_A)^a (f_B C_B)^b \dots} = \frac{f_C^c f_D^d \dots C_C^c C_D^d \dots}{f_A^a f_B^b \dots C_A^a C_B^b \dots} \Rightarrow K_{th} = K_f \times K_C$$

بعبارتی ثابت تعادل تعریف شده براساس فعالیتها (ثابت تعادل ترمودینامیکی یا K_{th}) برابر حاصلضرب ثابت تعادل تعریف شده براساس ضریب فعالیتها (ثابت تعادل ضریب فعالیت یا K_f) و ثابت تعادل تعریف شده براساس غلظت‌ها یا فشارهای جزئی (ثابت تعادل غلظتی یا فشاری یا K_C یا K_P) است.

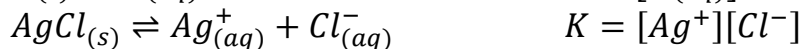
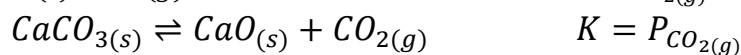
معمولاً می‌توان ضریب فعالیت را 1 یا در حدود 1 فرض کرد، در اینصورت فعالیت با فشار جزئی در مورد اجزای مخلوط گازی و با غلظت مولاریته یا مولالیته در مورد اجزای محلول‌های مایع برابر خواهد بود و ثابت تعادل ترمودینامیکی با ثابت تعادل غلظتی یا فشاری برابر خواهند شد:

$$f_i \rightarrow 1 \Rightarrow K_f \rightarrow 1 \Rightarrow K_C \text{ یا } K_P \rightarrow K_{th}$$

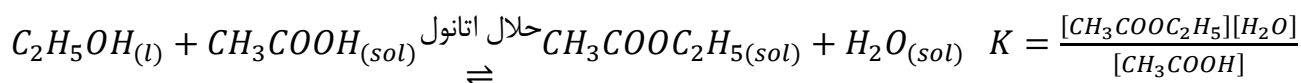
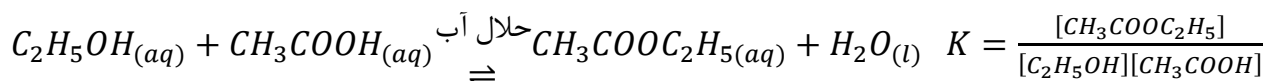
بنابراین معمولاً برای آنکه خود را درگیر محاسبات پیچیده یا نیازهای داده‌های تجربی مرتبط با محاسبه فعالیت و ضریب فعالیت نکنیم، از ثابت تعادل‌های غلظتی یا فشاری برای بررسی واکنش‌ها تعادلی استفاده می‌کنیم. بعنوان مثال تعریف رابطه ثابت تعادل را برای واکنش‌های زیر در نظر بگیرید:

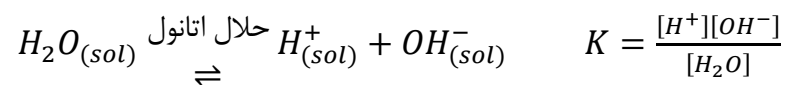
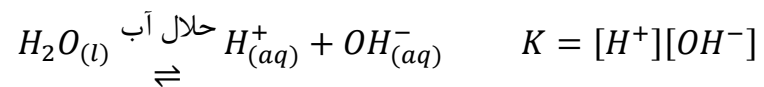


برای جامدات و مایعات خالص متداول است که فعالیت برابر واحد تعریف شود. در واقع مقدار مول جامدات و مایعات خالص بخاطر شرکت در واکنش تغییر می‌کند، اما بعلمت خالص بودن مقدار پتانسیل شیمیائی آنها مستقل از مقدار مول و ترکیب درصد سایر اجزاء سیستم است و همچنین بعلمت شدتی بودن پتانسیل شیمیائی، مقدار پتانسیل شیمیائی آنها تحت تأثیر مقدار مولشان قرار نمی‌گیرد. بهمین علت نیازی به در نظر گرفتن جمله $RT \ln(a_i)$ برای پتانسیل شیمیائی آنها نیست یا معادلاً می‌توان جمله $RT \ln(a_i)$ را برای آنها با a_i برابر 1 در نظر گرفت. به تبع جمله غلظت برای مایعات و جامدات خالص نیز در رابطه ثابت تعادل غلظتی یا فشاری ظاهر نخواهد شد. بعنوان مثال رابطه ثابت تعادل واکنش‌های زیر را در نظر بگیرید:



در مورد محلول‌های مایع نیز، از آنجائیکه معمولاً غلظت مواد حل شونده بسیار کمتر از غلظت حلال است، معمولاً می‌توان بصورت تقریبی حلال را یک مایع خالص فرض کرد و فعالیت حلال را نیز 1 در نظر گرفت و در نتیجه از آوردن فعالیت و غلظت حلال در روابط ثابت تعادل مربوطه اجتناب نمود. بعنوان مثال داریم:



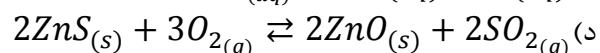
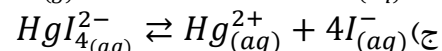
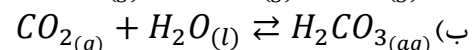
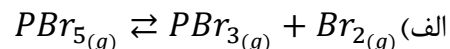


به این نکات قبلا نیز اشاره شده بود.

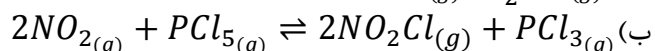
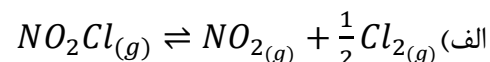
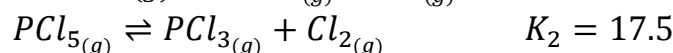
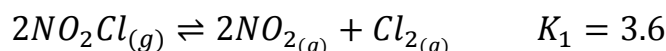
تمارین

تمارین تشریحی

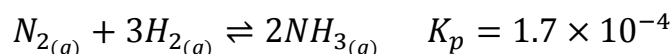
1- رابطه ثابت تعادل (K) را برای هر یک از واکنشهای تعادلی زیر بنویسید.



2- بر اساس مقادیر ثابت تعادل داده شده، مقدار ثابت تعادل واکنشهای (الف) و (ب) را بدست آورید.



3- واکنش تعادلی زیر با مقدار ثابت تعادل داده شده در دمای 400°C را در نظر بگیرید:



(الف) در صورتیکه در یک ظرف در حال تعادل در دمای 400°C ، فشارهای جزئی $\text{N}_{2(g)}$ و $\text{H}_{2(g)}$ بترتیب برابر 0.35 و 0.76 اتمسفر باشند، فشار جزئی $\text{NH}_{3(g)}$ بر حسب اتمسفر چقدر خواهد بود؟

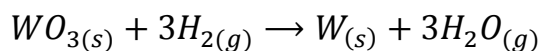
(ب) تحت شرایط یادشده، K_C برای واکنش بالا چقدر است؟

(ج) در صورتیکه در یک ظرف در حال تعادل در دمای 400°C ، غلظت های $\text{N}_{2(g)}$ و $\text{H}_{2(g)}$ بترتیب برابر 1.23 و 0.67 مول بر لیتر باشند، غلظت $\text{NH}_{3(g)}$ بر حسب مول بر لیتر چقدر خواهد بود؟

(د) بازای هر لیتر ظرف قسمت (ج) چند مول $\text{H}_{2(g)}$ به ظرف اضافه کنیم تا غلظت $\text{NH}_{3(g)}$ در ظرف در نهایت 2 برابر شود؟
(ه) بازای هر لیتر یک ظرف با چند مول $\text{N}_{2(g)}$ و $\text{H}_{2(g)}$ به نسبت مقادیر استوکیومتری شروع کنیم، بطوریکه بازده واکنش 60% باشد؟

(و) در صورتیکه مقدار ثابت تعادل غلظتی (K_C) واکنش بالا در دمای 600°C برابر 80 باشد، ΔH واکنش را تعیین کنید.

4- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



(الف) براساس اطلاعات زیر ΔH (تغییر آنتالپی) واکنش را برحسب $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ بدست آورید و در کادر بنویسید.

$$\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(g)} = -241.8 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}, \quad \Delta H_{f\text{WO}_3(s)} = -824.9 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_R = \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

(ب) براساس اطلاعات زیر ΔS (تغییر آنتروپی) واکنش را برحسب $\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$ بدست آورید و در کادر بنویسید.

$$S_{\text{W}(s)} = 32.6 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}, \quad S_{\text{WO}_3(s)} = 75.9 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$$

$$S_{H_2(g)} = 130.6 \frac{J}{K.mol}, S_{H_2O(g)} = 188.7 \frac{J}{K.mol}$$

$$\Delta S_R = \frac{J}{K.mol}$$

ج) با فرض آنکه ΔH و ΔS واکنش تقریباً مستقل از دما هستند، واکنش در کدام دماها خودبخودی است؟ در کادر مربوطه علامت ضربدر (X) بزنید.

دماهای پایین در دماهای بالا در همه دماها در هیچ دمایی

آیا دمائی بعنوان مرز خودبخودی و غیر خودبخودی بودن واکنش داریم؟

بلی خیر

در صورت مثبت بودن پاسخ دمای مربوطه را برحسب کلون در کادر زیر بنویسید.

$$T = \text{-----} K$$

د) رابطه ثابت تعادل فشاری (K_p) و ثابت تعادل غلظتی (K_c) را برای واکنش یاد شده در کادرهای زیر بنویسید. (K_p برحسب فشارهای جزئی و K_c برحسب غلظت‌ها)

$$K_p =$$

$$K_c =$$

ه) با فرض آنکه ΔH و ΔS واکنش تقریباً مستقل از دما هستند، مقدار ثابت تعادل فشاری واکنش (K_p) را از رابطه $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ در دماهای یاد شده بدست آورده و در کادرهای مربوطه بنویسید. همچنین برای هر دما نوع واکنش را از نظر تقریباً کامل بودن، تقریباً انجام ناپذیر بودن و مابین این دو بودن مشخص نمایید. علاوه بر این مقدار فشار تعادلی گاز هیدروژن را برای هر دما با فرض آنکه 1 مول گاز هیدروژن به همراه مقدار اضافی $WO_3(s)$ در یک ظرف یک لیتری با حجم ثابت در دمای مربوطه قرار می‌دهیم، بدست آورید. فرض کنید با تغییر دما تغییری در حالت یا ترکیب مواد حاضر در واکنش نداریم.

	$t = 125^\circ C$	$t = 500^\circ C$	$t = 2000^\circ C$
مقدار K_p	-----	-----	-----
نوع واکنش	-----	-----	-----
فشار تعادلی H_2 در شرایط مسئله	-----atm	-----atm	-----atm

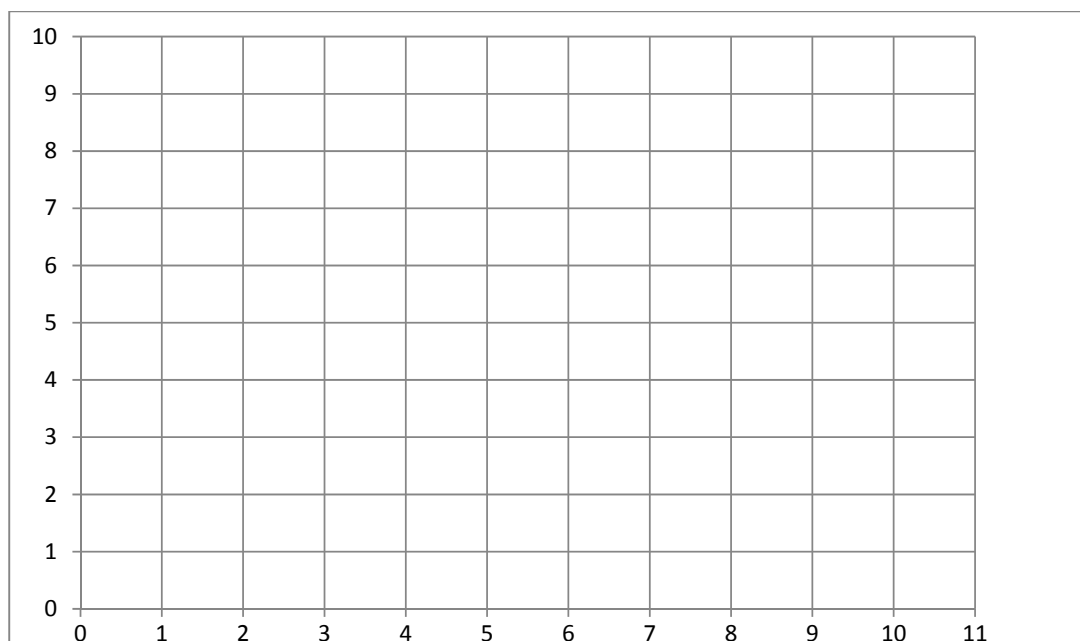
و) برای دماهای $t = 500^\circ C$ نسبت فشار تعادلی H_2O به H_2 و همچنین نسبت غلظت تعادلی H_2O به H_2 را بدست آورده و در کادرهای زیر بنویسید.

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \text{-----}$$

$$\frac{[H_2O]_{eq}}{[H_2]_{eq}} = \text{-----}$$

ز) در نمودار زیر محور افقی را بیانگر $[H_2]$ بر حسب مول بر لیتر و محور عمودی را $[H_2O]$ بر حسب مول بر لیتر در نظر بگیرید. در نمودار زیر برای دمای $t = 500^\circ C$:

i) غلظت‌های تعادلی H_2O و H_2 را با یک خط پررنگ مشخص نمایید و شیب خط را بر روی خط بنویسید.
ii) نحوه رسیدن به تعادل را برای یک سیستم با حجم ثابت و غلظت‌های اولیه H_2O و H_2 به ترتیب برابر با 5 و 1 مول بر لیتر با استفاده از خط چین نمایش دهید. شیب خط چین و مختصات و محل تلاقی خط چین با خط پر را مشخص نمایید.



ح) در صورتیکه در یک ظرف فقط مواد مربوط به واکنش یاد شده در حالت‌های ذکر شده حضور داشته باشند، ساده‌ترین رابطه برای K_x (ثابت تعادل کسر مولی) بر حسب K_p و کسر مولی آب (x_{H_2O}) در حال تعادل بر حسب K_p را در کادرهای زیر بنویسید. (بجز K_p از پارامتر دیگری استفاده نکنید و در محاسبه کسر مولی‌ها فقط مواد گازی شکل را در نظر بگیرید).

$$K_x =$$

$$x_{H_2O} =$$

ط) در شرایط قسمت (ح)، کسر مولی آب (x_{H_2O}) در حال تعادل به کدامیک از کمیت‌های زیر وابسته است؟ در مربع جلوی کمیت (های) مربوطه علامت ضربدر (X) بزنید.

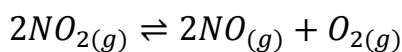
- | | | | |
|--|---|---|---|
| <input type="checkbox"/> فشار کل | <input type="checkbox"/> فشار اولیه آب | <input type="checkbox"/> فشار اولیه H_2 | <input type="checkbox"/> دما |
| <input type="checkbox"/> تعداد مول $WO_3(s)$ | <input type="checkbox"/> تعداد مول $W(s)$ | <input type="checkbox"/> حجم ظرف | <input type="checkbox"/> حجم مخلوط گازی |

ی) به مخلوط در حال تعادل این واکنش تغییرات زیر را اعمال می‌کنیم. مشخص نمائید هر تغییر تعادل را در چه جهتی جابجا می‌کند؟ رفت یا برگشت یا بدون تغییر؟ همچنین مشخص نمائید فشار تعادلی نهایی $H_2O(g)$ از فشار تعادلی اولیه اش کمتر، بیشتر یا با آن مساوی است؟

تغییر اعمال شده	جهت جابجایی تعادل	مقایسه فشار تعادلی نهایی H_2O با اولیه
افزایش فشار کل		
افزایش دما		
افزایش $WO_3(s)$		
افزایش $H_2(g)$		
کاهش حجم		

تمارین تستی

1- کدام گزینه رابطه ثابت تعادل غلظتی (K_C) را برای واکنش تعادلی زیر بدرستی بیان می‌کند؟



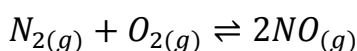
$$K_C = \frac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2} \text{ (ب)}$$

$$K_C = \frac{[NO][O_2]}{[NO_2]} \text{ (الف)}$$

$$K_C = \frac{[NO_2]}{[NO][O_2]} \text{ (د)}$$

$$K_C = \frac{2[NO]+[O_2]}{2[NO_2]} \text{ (ج)}$$

2- کدام گزینه رابطه ثابت تعادل فشاری (K_P) را برای واکنش تعادلی زیر بدرستی بیان می‌کند؟



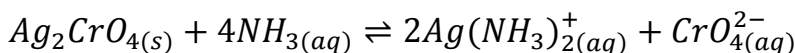
$$K_P = \frac{P_{NO}}{P_{N_2}+P_{O_2}} \text{ (ب)}$$

$$K_P = \frac{P_{NO}}{P_{N_2}P_{O_2}} \text{ (الف)}$$

$$K_P = \frac{2P_{NO}}{P_{N_2}P_{O_2}} \text{ (د)}$$

$$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2}P_{O_2}} \text{ (ج)}$$

3- کدام گزینه رابطه ثابت تعادل غلظتی (K_C) را برای واکنش تعادلی زیر بدرستی بیان می‌کند؟



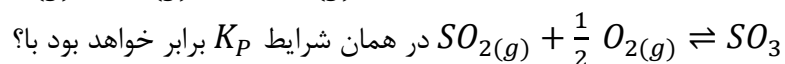
$$K_C = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]^2[CrO_4^{2-}]}{[NH_3]^4} \text{ (ب)}$$

$$K_C = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]^2[CrO_4^{2-}]}{[Ag_2CrO_4][NH_3]^4} \text{ (الف)}$$

$$K_C = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]^2+[CrO_4^{2-}]}{[Ag_2CrO_4]+4[NH_3]} \text{ (د)}$$

$$K_C = [Ag(NH_3)_2^+]^2[CrO_4^{2-}] \text{ (ج)}$$

4- در صورتیکه برای واکنش تعادلی $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ K_P برابر 100 باشد، برای واکنش تعادلی



10000 (د)

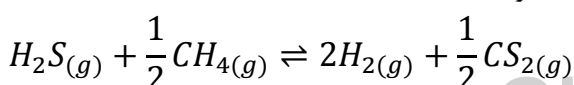
10 (ج)

50 (ب)

200 (الف)

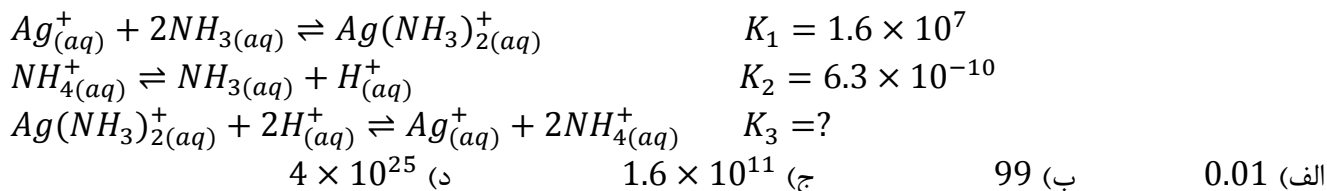
5- در صورتیکه برای واکنش تعادلی $K_P \cdot CS_2(g) + 4H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2S(g)$ در $900^\circ C$ برابر

3.5×10^{-5} باشد، مقدار K_P برای واکنش زیر در $900^\circ C$ برابر خواهد بود با؟

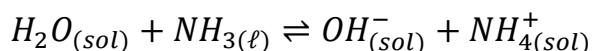


الف) 3.5×10^{-5} ب) 5.9×10^{-3} ج) 170 د) 2.86×10^4

6- براساس ثابت تعادل‌های داده شده (K_2, K_1) مقدار ثابت تعادل مجهول (K_3) با فرض یکسان بودن شرایط برابر خواهد بود یا؟



7- واکنش تفکیک اسیدی H_2O در حلال آمونیاک بصورت زیر است:



بعنوان ثابت تعادل این واکنش، کدام رابطه انتخاب بهتری است؟

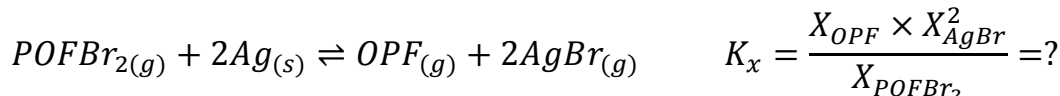
$$K = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} \quad \text{الف)}$$

$$K = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[H_2O]} \quad \text{د)}$$

8- مقدار K_p برای واکنش $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ در دمای 400 K برابر 10^{-6} است. مقدار K_c برای اولین واکنش در همان دمای یاد شده چقدر است؟

الف) 3.05×10^{-8} ب) 3.28×10^{-5} ج) 3×10^{-10} د) 3.3×10^{-3}

9- در یک آزمایش $POFBr_2$ و نقره خالص در دمای 1000 K به منظور تهیه $OPF(g)$ براساس واکنش زیر با هم مخلوط شده‌اند. در صورتیکه در مخلوط نهایی در حالت تعادل فشارهای جزئی $POFBr_2$ و $OPF(g)$ به ترتیب برابر 8×10^{-6} و 1.4×10^{-6} اتمسفر باشند، مقدار ثابت تعادل کسر مولی (K_x) برای واکنش یاد شده چقدر است؟ منظور از x_i کسر مولی گونه i در مخلوط گازی شکل است. حجم ظرف واکنش ثابت فرض شود.



الف) 9.22×10^{-3} ب) 7.61×10^{-2} ج) 1.37 د) 14.83

10- مقدار K_p برای واکنش $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ در دمای 400 K در صورتیکه فشارهای جزئی در رابطه K_p برحسب اتمسفر باشند، برابر 10^{-6} است. مقدار K_p برای این واکنش در دمای 400 K در صورتیکه فشارهای جزئی در رابطه K_p برحسب میلیمتر جیوه ($mmHg$) باشند، چقدر خواهد بود؟

الف) 1.3×10^{-9} ب) 10^{-6} ج) 7.6×10^{-4} د) 0.6

11- ثابت تعادل غلظتی (K_c) واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ در حالت تعادل غلظت‌های H_2, I_2, HI به ترتیب برابر 0.41 و 0.17 و 1.8 مول بر لیتر باشند، کدام است؟

الف) 26 ب) 52 ج) 46 د) 6.2

12- ثابت تعادل فشاری (K_p) واکنش $\frac{1}{2} B_2H_6(g) + 2BF_3(g) \rightleftharpoons 3HBF_2(g)$ در حالت تعادل فشارهای جزئی HBF_2 و BF_3, B_2H_6 به ترتیب برابر 0.02, 0.014, 0.015 اتمسفر باشند، کدام است؟

الف) 0.33 ب) 0.12 ج) 43 د) 53.6

13- مقدار K_C برای واکنش $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ در یک دمای مشخص برابر 2.5×10^{-2} است. کدام دسته از غلظت‌های زیر، غلظت‌های تعادلی برای واکنش تعادلی یاد شده محسوب می‌شوند؟ غلظت‌ها برحسب مول بر لیتر هستند.

(الف) $[H_2] = 0.01, [I_2] = 0.2, [HI] = 3$

(ب) $[H_2] = 1, [I_2] = 0.01, [HI] = 0.63$

(ج) $[H_2] = 0.01, [I_2] = 0.01, [HI] = 0.1$

(د) $[H_2] = 1, [I_2] = 0.005, [HI] = 0.2$

14- مقدار K_C برای واکنش $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ در یک دمای مشخص برابر 1.85 است. در صورتیکه بخواهیم با گذشت زمان غلظت‌ها تغییر نکنند، با کدام دسته از غلظت‌های زیر بایستی شروع کنیم؟ غلظت‌ها برحسب مول بر لیتر هستند.

(الف) $[H_2] = 1, [N_2] = 1, [NH_3] = 1$ (ب) $[H_2] = 1, [N_2] = 1, [NH_3] = 1.85$

(ج) $[H_2] = 3, [N_2] = 2, [NH_3] = 0.1$ (د) $[H_2] = 2, [N_2] = 1, [NH_3] = 3.85$

15- برای کدام واکنش K_P و K_C با هم برابرند؟



16- کدام مورد یک واکنش تعادلی است؟

(الف) تبدیل فسفر سفید خالص به فسفر سیاه خالص در $100^\circ C, 1 atm$

(ب) تبدیل آهن خالص به فرم α به آهن خالص به فرم β در $100^\circ C, 1 atm$

(ج) تبدیل یخ خالص به آب خالص مایع در $5^\circ C, 1 atm$

(د) تبدیل گاز اکسیژن (O_2) به گاز اوزون (O_3) در $100^\circ C, 1 atm$

17- در یک دمای بخصوص برای واکنش $FeBr_3(s) \rightleftharpoons FeBr_2(s) + \frac{1}{2} Br_2(g)$ داریم: $K_P = 0.5$. در صورتیکه مقدار زیادی $FeBr_3(s)$ در یک ظرف خالی در همان دمای بخصوص قرار دهیم، بعد از به تعادل رسیدن سیستم، فشار برم در ظرف برابر خواهد بود با؟ (برحسب اتمسفر)

(الف) 0.25 (ب) 0.5 (ج) 0.7 (د) 1

18- در دمای $900 K$ برای واکنش $LaCl_3(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons LaOCl(s) + 2HCl(g)$ داریم: $K_P = 3 atm$. در صورتیکه موقع تعادل فشار جزئی H_2O برابر $0.05 atm$ باشد، فشار جزئی HCl برابر خواهد بود با؟

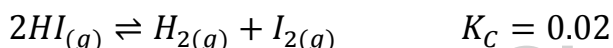
(الف) 0.15 (ب) 0.39 (ج) 0.78 (د) 3

19- مقدار K_C برای واکنش $CO_2(s) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ در یک دمای بخصوص برابر 2 است. در صورتیکه به ترتیب 0.01, 0.02, 0.03 و 0.04 مول از هریک از مواد CO, H_2, CO_2 و H_2O را در یک ظرف 1 لیتری با حجم ثابت در همان دمای بخصوص قرار دهیم، واکنش یاد شده:

(الف) در جهت رفت انجام می‌شود. (ب) در جهت برگشت انجام می‌شود.

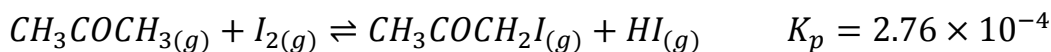
(ج) در حال تعادل قرار دارد. (د) نمی‌توان اظهار نظر نمود.

20- مقدار هیدروژن پدید (HI) در یک ظرف با حجم ثابت قرار می‌دهیم تا مطابق واکنش زیر تجزیه شود:



در صورتیکه در هنگام تعادل $[HI] = 0.05M$ باشد، غلظت هیدروژن ($[H_2]$) برابر خواهد بود؟
الف) 0.007 (ب) 0.05 (ج) 0.032 (د) نمی‌توان اظهار نظر نمود.

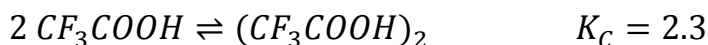
21- در دمای $371^\circ C$ استون و ید مطابق واکنش زیر با هم واکنش می‌دهند:



در صورتیکه فشارهای جزئی اولیه استن و ید به ترتیب برابر 276.5 و 4.52 میلی‌متر جیوه باشند، فشار جزئی یدواستن (CH_3COCH_2I) در مخلوط در حال تعادل برابر خواهد بود؟

الف) 0.34 mmHg (ب) 0.55 mmHg (ج) 5.95 mmHg (د) 35.35 mmHg

22- CF_3COOH مطابق واکنش زیر دایمر می‌شود:



در صورتیکه 10^{-3} مول CF_3COOH در یک ظرف با حجم ثابت برابر 0.10 لیتر قرار دهیم، غلظت دایمر در سیستم در حال تعادل برابر خواهد بود؟

الف) $2.28 \times 10^{-6} M$ (ب) $2.1 \times 10^{-4} M$ (ج) $2.2 \times 10^{-4} M$ (د) $4.1 \times 10^{-3} M$

23- برای آنکه درصد پیشرفت واکنش $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$ با شروع از یک مول $AB(g)$ در یک ظرف دو لیتری با حجم ثابت برابر 80% باشد، مقدار K_C واکنش بایستی برابر کدامیک باشد؟

الف) 1.6 (ب) 3.2 (ج) 4 (د) 80

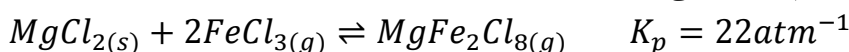
24- 0.3 مول HBr را در یک ظرف 5 لیتری با حجم ثابت قرار می‌دهیم تا مطابق واکنش زیر تجزیه شود:



درصد پیشرفت واکنش برابر خواهد بود؟

الف) $7.13 \times 10^{-2}\%$ (ب) 0.24% (ج) 0.475% (د) 2.375%

25- $MgCl_2$ و $FeCl_3$ مطابق واکنش زیر با هم واکنش می‌دهند:

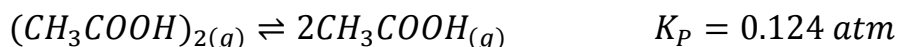


در صورتیکه با ریختن $MgCl_2$ و $FeCl_3$ به یک ظرف خالی با حجم ثابت شروع کنیم، فشار جزئی اولیه $FeCl_3$ چقدر باشد تا موقع تعادل فشار جزئی $MgFe_2Cl_8(g)$ برابر $10^{-3} atm$ باشد؟

الف) $4.54 \times 10^{-5} atm$ (ب) $6.74 \times 10^{-3} atm$

ج) $7.74 \times 10^{-3} atm$ (د) $8.74 \times 10^{-3} atm$

26- دایمراستیک اسید مطابق واکنشی زیر به اسید استیک تفکیک می‌شود:



در صورتیکه واکنش با تجزیه دایمراسید استیک با فشار اولیه $25.33 mmHg$ در یک ظرف با حجم ثابت شروع شده باشد، فشار کل ظرف در حالت تعادل برحسب میلی‌متر جیوه برابر خواهد بود؟ دما در طول آزمایش ثابت است.

الف) 0.04 (ب) 15.35 (ج) 30.7 (د) 40.7

27- در دمای $108^\circ C$ ثابت تعادل، K_p ، برای واکنش $2FeBr_3(s) \rightleftharpoons 2FeBr_2(s) + Br_2(g)$ برابر 0.456 اتمسفر

است ($K_p = P_{Br_2} = 0.456$) در صورتیکه 1 مول $FeBr_3(s)$ در یک ظرف با حجم ثابت برابر 100 لیتر در دمای ثابت

$108^\circ C$ قرار دهیم، فشار نهایی Br_2 در ظرف برابر خواهد بود؟

الف) 0.16 atm (ب) 0.31 atm (ج) 0.46 atm (د) 0.91 atm

28- در سؤال قبلی در صورتیکه بجای 1 مول $FeBr_3(s)$ از 10 مول $FeBr_3(s)$ استفاده می‌کردیم، فشار نهایی Br_2 در ظرف برابر می‌شد با؟

الف) 0.16 atm (ب) 0.31 atm (ج) 0.46 atm (د) 0.91 atm

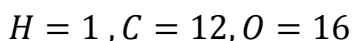
29- می‌خواهیم ید را براساس واکنش زیر به HI تبدیل کنیم:



با چند مول هیدروژن بازای هر مول ید در یک ظرف با حجم ثابت شروع کنیم، بطوریکه در نهایت 80% ید به هیدروژن یدید تبدیل شود؟

الف) 0.16 (ب) 0.8 (ج) 0.96 (د) 1.2

30- یک مول CO_2 و سه مول H_2 در یک ظرف 1 لیتری با حجم ثابت در دمای ثابت $1000^\circ C$ قرار می‌دهیم تا در نهایت تعادل $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ با $K = 2$ در شرایط یاد شده برقرار شود. فشار نهایی گاز CO در ظرف برابر خواهد بود با؟

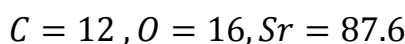


الف) 17 atm (ب) 68.8 atm (ج) 87.6 atm (د) 104.5 atm

31- تعادل $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ با فشارهای جزئی SO_2 و SO_3 به ترتیب برابر 3، 1 و 0.7 اتمسفر در یک ظرف با حجم ثابت در دمای ثابت $30^\circ C$ برقرار است. چند مول O_2 بایستی بازای هر لیتر ظرف به ظرف اضافه شود تا فشار جزئی SO_2 در حالت تعادل به 2 اتمسفر برسد؟

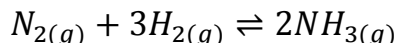
الف) 0.14 (ب) 0.52 (ج) 3.7 (د) 12.9

32- به یک ظرف خالی 50 لیتری با حجم ثابت در دمای ثابت $850^\circ C$ ، یک گرم SrO می‌افزائیم. به این ظرف بایستی حداقل چند گرم CO_2 بیافزائیم تا مطمئن باشیم تمامی SrO به $SrCO_3$ تبدیل خواهد شد؟ K_p واکنش $CO_2(g) + SrCO_3(s) \rightleftharpoons SrO(s) +$ در دمای $850^\circ C$ برابر 2.45 mmHg است.



الف) 0.43 g (ب) 0.08 g (ج) 0.53 g (د) 0.50 g

33- 0.17 مول N_2 و 0.51 مول H_2 در یک ظرف در دمای ثابت $600K$ قرار داده می‌شوند تا تعادل



برقرار شود. در صورتیکه در هنگام برقراری تعادل چگالی مخلوط گازها برابر 0.578 گرم بر لیتر در فشار کل برابر 1.87 atm باشد، K_p برای واکنش یاد شده در $600K$ برابر است با؟



الف) 5.1×10^{-2} (ب) 9.3 (ج) 8.5×10^2 (د) 1.7×10^5

34- کدام جمله همواره صحیح است؟

- الف) برای یک واکنش معین، با افزایش مقدار ثابت تعادل واکنش، حتماً مقدار پیشرفت واکنش هم افزایش می‌یابد.
 ب) در مقایسه دو واکنش دلخواه، واکنشی که ثابت تعادل بزرگتری دارد، حتماً مقدار پیشرفت بیشتری هم دارد.
 ج) با افزایش مقدار مواد اولیه در یک واکنش تعادلی حتماً مقدار محصولات در حالت تعادل نیز افزایش می‌یابد.
 د) موارد الف) و ب)

35- رنگ محلولی که در آن تعادل $Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons FeSCN^{2+}_{(aq)}$ برقرار است، بعلت حضور $FeSCN^{2+}$ برنگ قرمز خونی است که شدت رنگ با غلظت $FeSCN^{2+}$ متناسب است. کدامیک از اعمال زیر منجر به افزایش شدت رنگ محلول می‌شود؟

الف) اضافه نمودن نمک $AgNO_3$ و تشکیل رسوب $AgSCN$

ب) اضافه نمودن نمک $NaCN$ و تشکیل کمپلکس $Fe(CN)_6^{3-}$

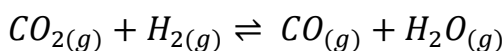
ج) اضافه نمودن آب خالص

د) اضافه نمودن نمک $Fe_2(SO_4)_3$

36- واکنش تعادلی $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ با $\Delta H = -112.5 \frac{kJ}{mol}$ را در نظر بگیرید. اعمال کدامیک از تغییرات زیر منجر به جابجایی تعادل به سمت راست می‌شود؟

الف) افزایش دما ب) افزایش فشار ج) خروج CO از ظرف د) کاهش فشار

37- درون یک سیلندر زیر یک پیستون متحرک واکنش تعادلی زیر برقرار است:



با جابجایی عمده پیستون حجم و فشار کل سیستم را تغییر می‌دهیم. کدام مورد تحت تأثیر قرار می‌گیرد؟

الف) غلظت‌ها ب) بازده واکنش ج) تعداد مولها د) همه موارد

38- ثابت تعادل یک واکنش یک عدد بسیار بزرگ است. کدام اظهارنظر در مورد این واکنش حتماً صحیح است؟

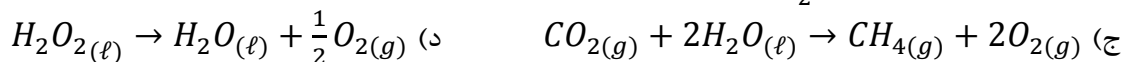
الف) در حالت تعادل محصولات واکنش با غلظت‌های فوق‌العاده بزرگی حضور دارند.

ب) این واکنش در جهت رفت بسیار سریع است.

ج) تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش (ΔG°) به شدت منفی است.

د) موارد (ب) و (ج)

39- برای کدام واکنش ثابت تعادل کوچکتری انتظار می‌رود؟ (در شرایط استاندارد)



40- تغییر آنتالپی تبخیر بنزن برابر $30.8 \frac{kJ}{mol}$ و دمای جوش نرمال آن برابر $80.1^\circ C$ است. فشار بخار تعادلی مایع بنزن خالص در $70^\circ C$ برحسب $mmHg$ برابر است با؟

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

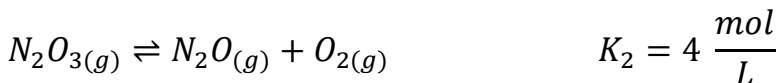
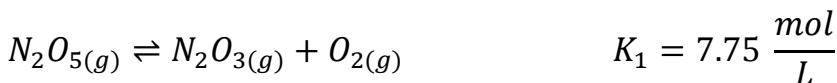
الف) 681

ب) 558

ج) 382

د) 1.12

41- واکنش‌های تعادلی زیر را با مقادیر ثابت تعادل غلظتی داده شده در نظر بگیرید:



x مول N_2O_5 در یک ظرف با حجم ثابت برابر 5 لیتر قرار می‌دهیم. در صورتیکه در لحظه تعادل غلظت N_2O برابر 0.8 مول بر لیتر باشد، مقدار x برابر است با؟

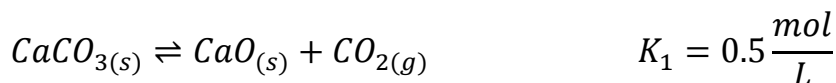
الف) 0.02

ب) 0.8

ج) 4.25

د) 6.4

42- واکنشهای تعادلی زیر را با مقادیر ثابت تعادل غلظتی داده شده در نظر بگیرید:



حداقل چند گرم $CaCO_3$ در یک ظرف با حجم ثابت برابر 20 لیتر قرار دهیم تا از برقراری همزمان هر دو تعادل مطمئن باشیم؟

$$C = 12, O = 16, Ca = 40$$

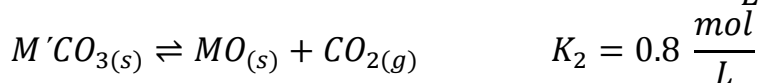
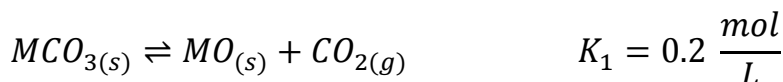
$$80g \quad (د)$$

$$165g \quad (ج)$$

$$1550g \quad (ب)$$

$$1230g \quad (الف)$$

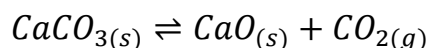
43- واکنشهای تعادلی زیر را با مقادیر ثابت تعادل غلظتی داده شده در نظر بگیرید.



کدامیک از مقادیر زیر برای تعداد مول مواد حاضر در واکنشهای یاد شده بعنوان یک حالت نهایی (بدون تغییر) قابل قبول نیست؟ حجم ظرف واکنش ثابت و برابر یک لیتر فرض شود. از حجم جامدات حاضر در ظرف صرف نظر شود.

$n_{M'O}$	n_{MO}	$n_{M'CO_3}$	n_{MCO_3}	n_{CO_2}	
0.8 mol	0.2 mol	0 mol	0 mol	0.1 mol	(الف)
1.2 mol	0 mol	0.4 mol	0.5 mol	0.8 mol	(ب)
0.2 mol	0 mol	0 mol	1 mol	0.6 mol	(ج)
0.8 mol	0.1 mol	0.6 mol	1 mol	0.2 mol	(د)

44- تعادل زیر در یک ظرف در بسته برقرار است.

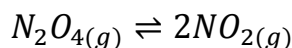


به ظرف و تعادل یاد شده مقداری $CaC^{18}O_{3(s)}$ می‌افزائیم. در اینصورت برای CO_2 موجود در فاز گاز: (اتمهای اکسیژن اولیه در ظرف مخلوطی از ایزوتوپهای $^{18}O, ^{17}O, ^{16}O$ هستند).

(الف) تعداد مول و جرم زیاد می‌شود. (ب) تعداد مول ثابت اما جرم زیاد می‌شود.

(ج) تعداد مول و جرم ثابت می‌ماند. (د) تعداد مول کم می‌شود، اما جرم ثابت می‌ماند.

45- 0.1 مول N_2O_4 در یک ظرف خالی 1 لیتری با حجم ثابت در دمای ثابت برابر $25^\circ C$ قرار می‌دهیم تا تعادل روبرو برقرار شود:



در صورتیکه برای ثابت ماندن دمای ظرف تا رسیدن به تعادل 655.1 گرما به ظرف داده شود، ثابت تعادل فشاری (K_p) واکنش یاد شده برابر است با؟ برای ΔH_f° برای NO_2 و N_2O_4 به ترتیب برابر 9.16 و 33.2 کیلوژول بر مول هستند. واحد فشار را atm بگیرید.

$$82.6 \quad (د)$$

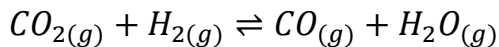
$$5.37 \quad (ج)$$

$$0.092 \quad (ب)$$

$$0.145 \quad (الف)$$

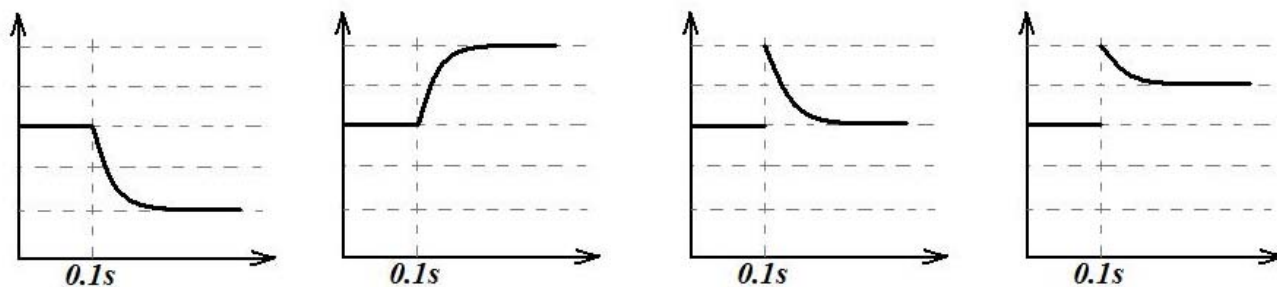
46- کدام قانون را می‌توان با تعادل شیمیایی توجیه کرد؟

الف) قانون بویل (ب) قانون هنری (ج) قانون نسبت‌های معین (د) همه موارد
47- تعادل زیر در یک ظرف با حجم و دمای ثابت از لحظه $t = 0$ s تا $t = 0.1$ s برقرار است:

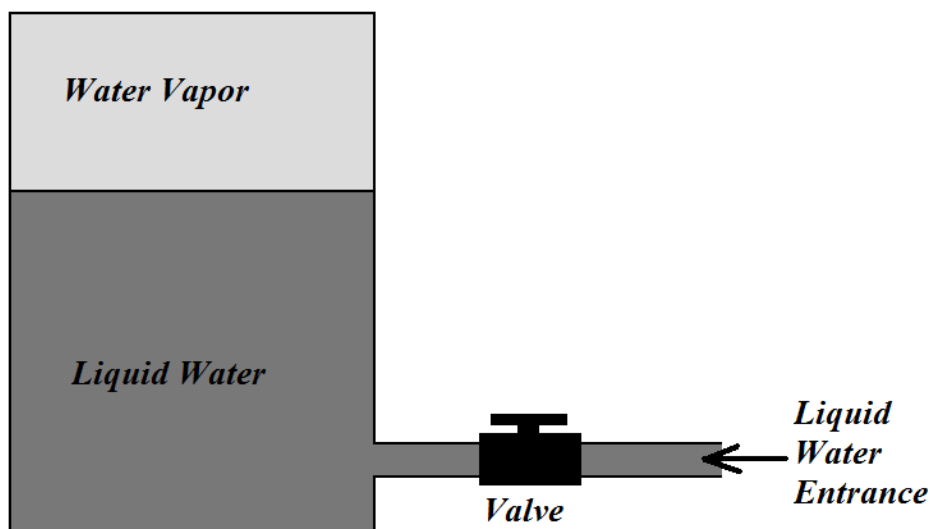


در لحظه $t = 0.1$ s ناگهان 1 مول CO_2 به ظرف واکنش می‌افزاییم. کدام نمودار سرعت رفت را برحسب زمان از لحظه $t = 0$ تا لحظه رسیدن به تعادل جدید به درستی نشان می‌دهد؟

الف) (ب) (ج) (د)

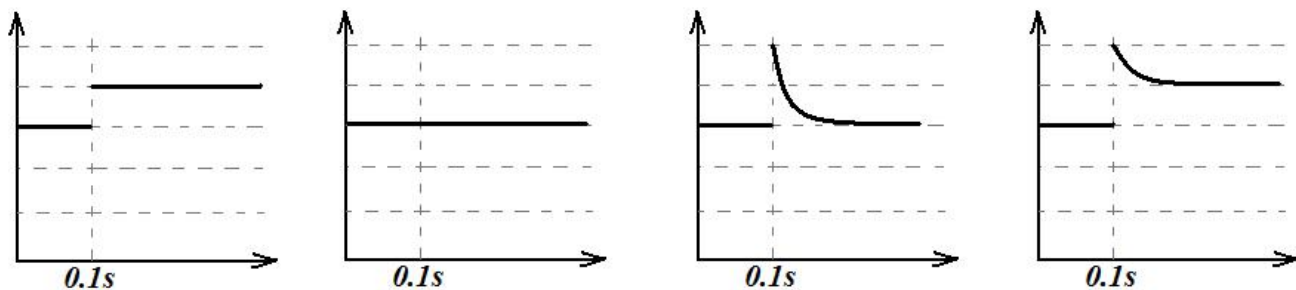


48- تعادل $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در ظرف زیر از لحظه $t = 0$ s تا $t = 0.1$ s برقرار است:



حجم و دمای ظرف ثابت است. در لحظه $t = 0.1$ s ناگهان مقداری آب مایع از پایین به درون ظرف تزریق می‌کنیم (حجم در اختیار فاز بخار به صفر نمی‌رسد). کدام نمودار سرعت واکنش رفت را برحسب زمان از لحظه $t = 0$ s تا لحظه رسیدن به تعادل جدید بدرستی نشان می‌دهد؟

الف) (ب) (ج) (د)



- 49- برای واکنش گرماگیر $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ با افزایش دما سرعت واکنش رفت:
 الف) کم می شود. ب) زیاد می شود. ج) ثابت می ماند. د) نمی توان اظهار نظر کرد.
- 50- برای واکنش گرماگیر $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ با افزایش دما سرعت واکنش برگشت:
 الف) کم می شود. ب) زیاد می شود. ج) ثابت می ماند. د) نمی توان اظهار نظر نمود.

کلید سوالات تستی									
1	الف	ب	ج	د	26	الف	ب	ج	د
2	الف	ب	ج	د	27	الف	ب	ج	د
3	الف	ب	ج	د	28	الف	ب	ج	د
4	الف	ب	ج	د	29	الف	ب	ج	د
5	الف	ب	ج	د	30	الف	ب	ج	د
6	الف	ب	ج	د	31	الف	ب	ج	د
7	الف	ب	ج	د	32	الف	ب	ج	د
8	الف	ب	ج	د	33	الف	ب	ج	د
9	الف	ب	ج	د	34	الف	ب	ج	د
10	الف	ب	ج	د	35	الف	ب	ج	د
11	الف	ب	ج	د	36	الف	ب	ج	د
12	الف	ب	ج	د	37	الف	ب	ج	د
13	الف	ب	ج	د	38	الف	ب	ج	د
14	الف	ب	ج	د	39	الف	ب	ج	د
15	الف	ب	ج	د	40	الف	ب	ج	د
16	الف	ب	ج	د	41	الف	ب	ج	د
17	الف	ب	ج	د	42	الف	ب	ج	د
18	الف	ب	ج	د	43	الف	ب	ج	د
19	الف	ب	ج	د	44	الف	ب	ج	د
20	الف	ب	ج	د	45	الف	ب	ج	د
21	الف	ب	ج	د	46	الف	ب	ج	د
22	الف	ب	ج	د	47	الف	ب	ج	د
23	الف	ب	ج	د	48	الف	ب	ج	د
24	الف	ب	ج	د	49	الف	ب	ج	د
25	الف	ب	ج	د	50	الف	ب	ج	د