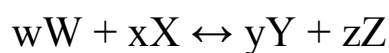


ثابت تعادل شیمیایی

تمام فرآیندهای برگشت پذیر، تمایل رسیدن به یک حالت تعادلی را دارند. برای یک واکنش برگشت پذیر، حالت تعادل وقتی برقرار می شود که سرعت واکنش رفت برابر با سرعت برگشت باشد. در یک واکنش تعادلی، از تقسیم ثابت سرعت واکنش رفت K_f بر ثابت واکنش برگشت، K_r ، ثابت دیگری بدست می آید که ثابت تعادل شیمیایی، K ، نامیده می شود.

مقدار عددی ثابت تعادل

مقدار عددی K با دما تغییر می کند. تعداد مجموعه غلظتها برای سیستمهای تعادلی این واکنش، بی نهایت زیاد است. ولی در هر صورت برای کلیه سیستمهای تعادلی در دمای معین وقتی که غلظتهای A_2 ، B_2 ، AB در رابطه بالا قرار گیرند، همواره به یک مقدار K منجر می شوند. بطور کلی، برای هر واکنش برگشت پذیر:



عبارت ثابت تعادل به صورت زیر است:

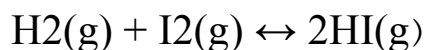
$$K = \frac{\{Y\}^y \{Z\}^z}{\{W\}^w \{X\}^x}$$

بطور قرار دادی، جملات غلظت مواد طرف راست معادله شیمیایی در صورت کسر عبارت ثابت تعادل نوشته می شود.

ثابت تعادل Kc

ثابت تعادلی که در آن غلظت‌های مواد بر حسب مول بر لیتر بیان می‌شوند، گاهی به صورت Kc

نشان داده می‌شود. برای واکنش:



مقدار Kc برای سیستم‌های تعادلی در ۴۲۵ درجه سانتیگراد عبارت است از:

$$K_c = \frac{\{\text{HI}\}^2}{\{\text{H}_2\} \{\text{I}_2\}} = 54/5$$

مقدار عددی ثابت تعادل از طریق آزمایش تعیین می‌شود. اگر غلظت‌های مواد (بر حسب mol/lit)

موجود در هر مخلوط تعادلی در ۴۲۵ درجه سانتیگراد در عبارت Kc منظور شوند، نتیجه برابر با

۵/۵۴ خواهد شد. مخلوط تعادلی را می‌توان هم از موادی که در سمت راست معادله شیمیایی قرار

دارند و هم از مواد سمت چپ این معادله و هم از مخلوط آنها تهیه کرد.

وضع تعادل و Kc

مقدار ثابت تعادل معیاری برای تشخیص وضع تعادل است. توجه داشته باشید که جملات مربوط

به غلظت مواد طرف راست معادله شیمیایی در صورت کسر عبارت ثابت تعادل نوشته می‌شود.

نکات اساسی مربوط به عبارت ثابت تعادل

جملات غلظت مواد سمت راست معادله شیمیایی در صورت عبارت K_c و جملات غلظت مواد سمت چپ معادله در مخرج عبارت K_c نوشته می شود.

جملات غلظت مواد مایع و جامد خالص در عبارت ثابت تعادل نوشته نمی شود. ولی مقدار K_c

این جملات را در بردارد.

اگر در یک تعادل معین دما تغییر نکند، K_c ثابت می ماند ولی در دماهای مختلف، مقدار C تغییر می کند.

مقدار K_c برای هر تعادل معینی، وضع آن تعادل را نشان می دهد. اگر مقدار K_c بزرگ باشد،

واکنش از چپ به راست تقریباً کامل است و اگر مقدار K_c کوچک باشد، واکنش از راست به

چپ کامل است. چنانچه مقدار K_c بسیار بزرگ و نه بسیار کوچک باشد، وضع تعادل بینابینی

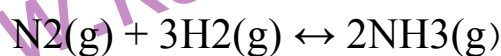
است.

ثابت تعادل K_p

فشار جزئی یک گاز، اندازه‌ای از غلظت آن است. از اینرو، ثابتهای تعادل واکنشهایی را که

دارای مواد گازی هستند، می توان بر حسب فشارهای جزئی گازهای واکنش دهنده نوشت. اینگونه

ثابت تعادلی را با K_p نشان می دهیم. برای تعادل:



$$K_p = \{P_{NH_3}\}^2 / \{P_{N_2}\} \{P_{H_2}\}^3$$

رابطه بین K_c و K_p

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

واحدهای K_c و K_p

برای کارهای دقیق بایستی از ثابت های تعادل که از اندازه گیریهای ترمودینامیکی بدست می آیند،

استفاده شود. ثابتهای تعادل ترمودینامیکی بر حسب فعالیت و نه بر حسب غلظت (mol/L) برای

K_c یا فشار (atm برای K_p) بیان می شود. ولی در غلظتهای پایین و در فشارهایی تا چند اتمسفر

می توان غلظتها و فشارها را با دقت قابل قبولی بکار برد.

در ضمن توجه شود که فعالیت دارای واحد نیست. زیرا فعالیت از تقسیم کردن غلظت یا فشار

واقعی یک ماده بر غلظت یا فشار آن ماده در حالت استاندارد بدست می آید. در نتیجه ثابتهای

تعادل ترمودینامیکی ، کمیتهای بدون واحد هستند. به همین علت ، تمام ثابتهای تعادل غالباً بدون

واحد بیان می شوند.

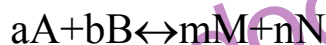
ثابت تعادل

بررسی واکنشهای شیمیایی که شامل فرایندهایی که در آن پیوندها شیمیایی (پیوندهای کووالان)

یا اندرکنش های غیر کووالان تشکیل و یا گسیخته می شوند برمی گردیم. از آنجا که سیستم های

مایع از اهمیت زیادی برخوردارند، فرض می کنیم که این فرایندها در سیستم مایع همگن حاوی

یک فاز انجام می شود، در یک واکنش شیمیایی در حال تعادل داریم:



در معادله اخیر A و B مواد واکنشگر و M و N محصولات و a, b, m, n ضرایب

استوکیومتری در واکنش موازنه شده می‌باشند. فعلا نیازی به حالت تعادل در سیستم نمی‌باشد ولی

دما و فشار ثابت در نظر گرفته می‌شوند.

تغییرات انرژی آزاد مولی به صورت تفاوت بین انرژی آزاد حالت نهایی منهای حالت اولیه تعریف

می‌شود پس داریم:

$$\Delta G = \sum G_{\text{محصولات}} - \sum G_{\text{واکنشگرها}}$$

از آنجا که سیستم واکنش ما شامل یک مخلوط می‌باشد به منظور بیان انرژی آزاد واکنشگرها و

محصولات از کمیت پتانسیل شیمیایی استفاده می‌کنیم پس

$$\Delta G = m\mu_M + n\mu_N - a\mu_A - b\mu_B$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$\Delta G = m\mu_M^\circ + mRT \ln a_M + n\mu_N^\circ + nRT \ln a_N$$

$$- a\mu_A^\circ - aRT \ln a_A - b\mu_B^\circ - bRT \ln a_B$$

از آنجا با توجه به خواص لگاریتمی داریم:

$$\Delta G = (m\mu_M^\circ + m\mu_N^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)$$

$$+ RT \ln a_M^m + RT \ln a_N^n$$

$$- RT \ln a_A^a - RT \ln a_B^b$$

و از آنجا داریم:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b}$$

که در آن

$$\Delta G^\circ = m\mu_M^\circ + n\mu_N^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$$

حال اگر فعالیت‌ها، فعالیت‌های حالت تعادلی باشند داریم:

$$K = \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b}$$

$$\Delta G^\circ = m\mu_M^\circ + n\mu_N^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$$

از آنجا که در سیستم در حال تعادل $\Delta G = 0$ می‌باشد با قرار دادن معادله فوق می‌توان نتیجه‌ای

ساده ولی خیلی مهم به دست آورد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

کمیت K ثابت تعادل واکنش نامیده می‌شود

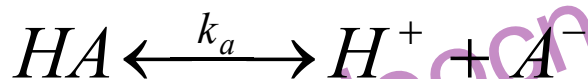
توجه کنید که عکس K به عنوان ثابت تعادل واکنش برگشت تعریف می‌شود.

ΔG° تغییر انرژی آزاد استاندارد واکنش نامیده می‌شود و به تغییر انرژی آزاد بر واحد مول در

زمانی که واکنشگرها در حالت استاندارد خود به محصولات در حالت استاندارد خود تبدیل

می‌شوند اطلاق می‌گردد.

در متون شیمی، گاه به منظور مشخص نمودن نوع فرایند شیمیایی، با دادن صفت‌های گوناگون به ثابت تعادل این کار را انجام می‌دهند. برای مثال اسید ضعیف HA به صورت زیر تفکیک می‌گردد:

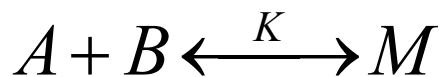


قرار دادن نماد ثابت تعادل بالای پیکان‌ها به خواننده می‌گوید که چگونه این ثابت تعریف شده است. در این مورد

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

به ثابت تعادل فوق، ثابت تفکیک اسیدی (یا ثابت یونیزاسیون اسید) گویند.

برای یک واکنش، به خصوص واکنشی که شامل اندرکنش‌های غیر کووالانسی می‌باشد داریم:



$$K = \frac{a_M}{a_A a_B}$$

که می توان آن را ثابت تشکیل، ثابت پایداری و یا ثابت پیوستگی نامید. اگر واکنش فوق عکس گردد ثابت تعادل آن (عکس K) ثابت تفکیک یا ثابت ناپایداری می شود.

مقدار تجربی Ka برای اسید استیک در آب در دمای ۲۵ °C، 1.75×10^{-5} می باشد. ΔG° را

برای فرایند فوق محاسبه کنید.

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_a$$

$$= -(2.303) (1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}) (298/15 \text{ K}) (-4.757)$$

$$= +6490 \text{ cal mol}^{-1} = +6.49 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ > 0, K < 1 \text{ اگر}$$

$$\Delta G^\circ = 0, K = 1 \text{ اگر}$$

$$\Delta G^\circ < 0, K > 1 \text{ اگر}$$

وابستگی ثابت تعادل با دما. معادله گیبس - هلمهولتز^[۱] برای مقصود حاضر ما مفید است.

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ، مرتب کردن آن چنین می دهد:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} +$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

معادله فوق به معادله وانت هوف^{۱۱} معروف بوده و نشان دهنده چگونگی ارتباط میان ثابت تعادل و

دما است. کمیت ΔH° ، تغییرات آنتالپی استاندارد، به گرمای واکنش نیز معروف می باشد.

در صورت عدم وابستگی آن به دما، انتگرال کامل معادله چنین می شود:

$$\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \text{constant}$$

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

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$