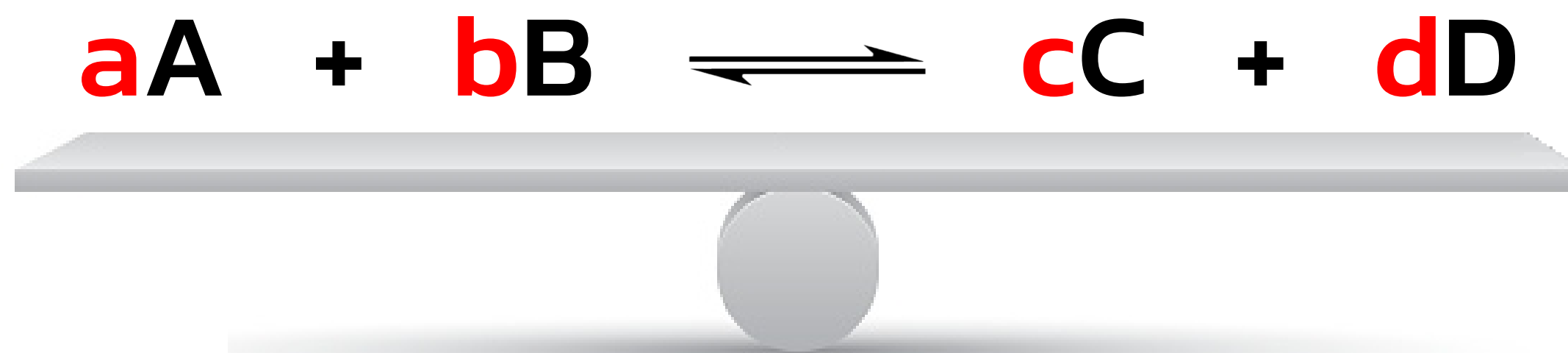


# สมดุลเคมี

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ



 Chemographics

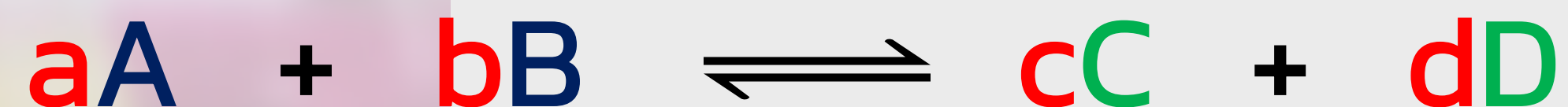
  woravith

 woravith.c@rmutp.ac.th

 <http://web.rmutp.ac.th/woravith>

สมดุลเคมี เกิดขึ้นใน ปฏิกิริยาผันกลับได้

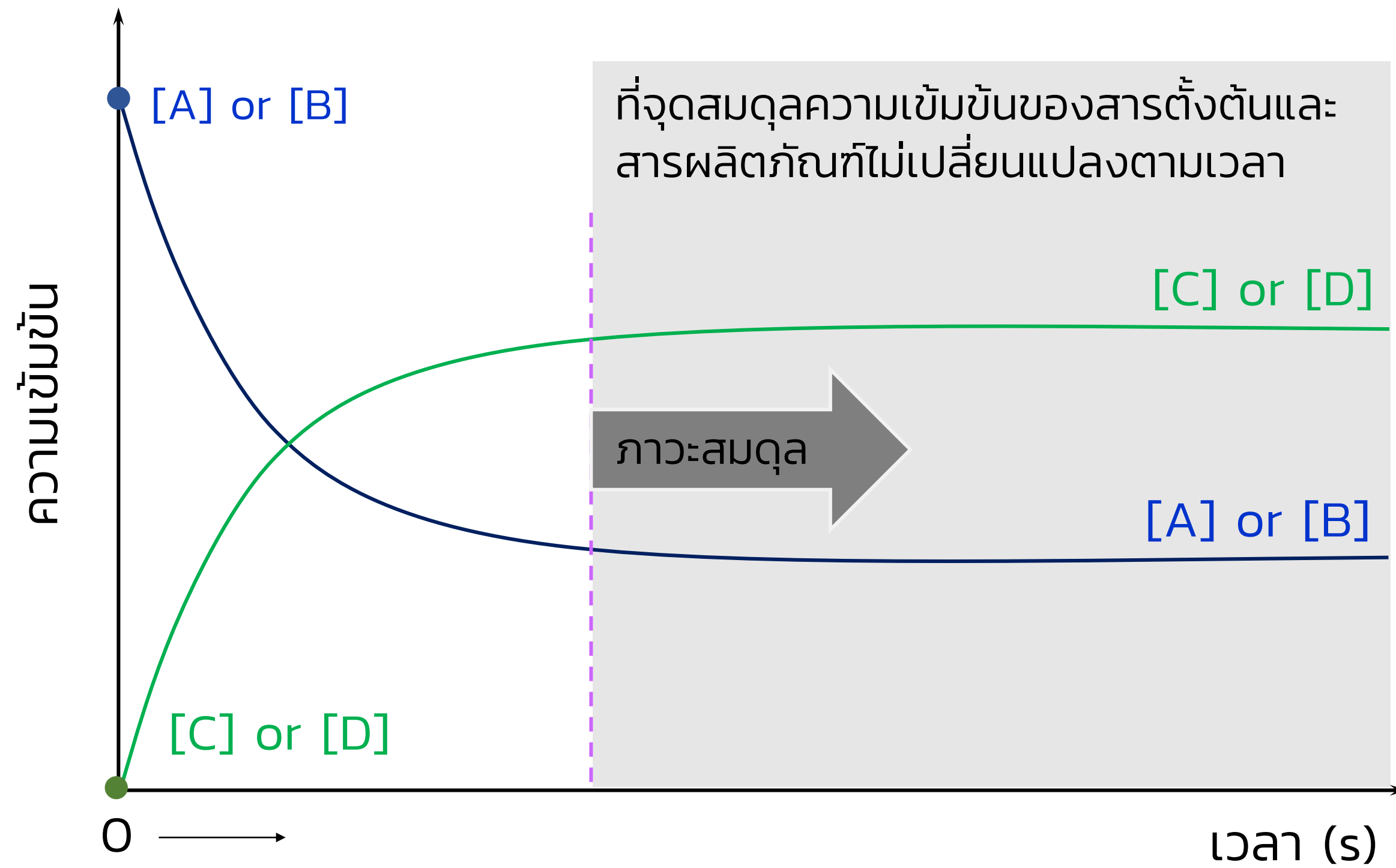
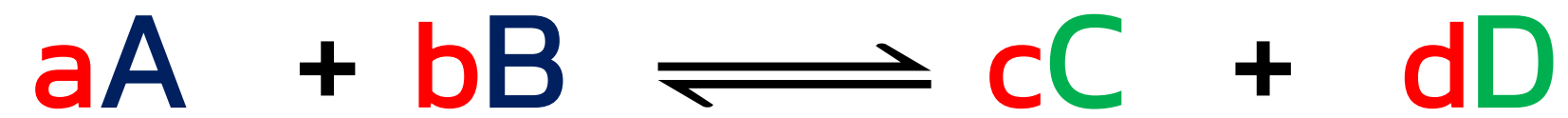
ปฏิกิริยาผันกลับได้ : ปฏิกิริยาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงไป  
ข้างหน้าและย้อนกลับได้



เมื่อ A และ B เป็นสารตั้งต้น (reactant)

C และ D เป็นสารผลิตภัณฑ์ (product)

a, b, c, d เป็นเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสาร A, B, C, D  
ตามลำดับ



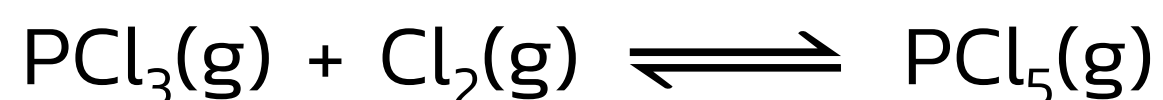
# K

## ค่าคงที่สมดุล

### Equilibrium constant

ปี ค.ศ. 1864

กุดเบอร์ก (Cato Maximilian Guldberg) และวาเก (Peter Waage) นักเคมีชาวนอร์เวย์ ได้ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างฟอสฟอรัสไตรคลอไรด์ ( $\text{PCl}_3$ ) กับแก๊สคลอรีน ( $\text{Cl}_2$ )



ความเข้มข้นของสารเปลี่ยนแปลงไปที่ภาวะสมดุล ( $25^\circ\text{C}$ )

$[\text{PCl}_3]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_5]$	$\frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$
0.604	0.566	5.30	15.5
1.04	1.06	17.20	15.6
1.64	1.00	24.20	15.7

เมื่อใช้  $[\text{PCl}_3]$  และ  $[\text{Cl}_2]$  ที่มีความเข้มข้นไม่เท่ากัน แต่ค่าอัตราส่วน

$$\frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$$

มีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาก

เรียกอัตรส่วนนี้ว่า

**ค่าคงที่สมดุล** (equilibrium constant, K)

ค่าคงที่สมดุล

ใช้อธิบายความสัมพันธ์ของอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในระบบ ณ ภาวะสมดุล

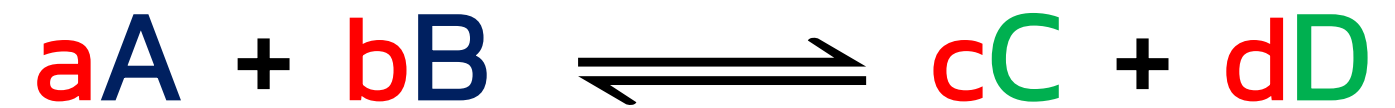
$K_{eq}$

ค่าคงที่สมดุลของความเข้มข้น  
Equilibrium constant of concentration

“

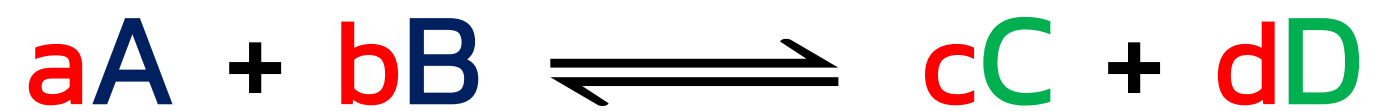
อัตราส่วนระหว่าง  
ความเข้มข้นสารผลิตภัณฑ์ยกกำลัง  
สัมประสิทธิ์จำนวนโมล (คูณกัน)  
กับ  
ความเข้มข้นสารตั้งต้นยกกำลังสัมประสิทธิ์  
จำนวนโมล (คูณกัน)

”



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

$K_c$  = ค่าคงที่สมดุล (c เป็นตัวย่อของ concentration)  
 $[A],[B]$  = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ภาวะสมดุล (mol/L)  
 $[C],[D]$  = ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล (mol/L)  
a, b, c, d = เลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของ A B C D ตามลำดับ



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

หมายเหตุ สารที่มีสถานะเป็นของแข็ง (s) และของเหลว (l) จะมีความเข้มข้นคงที่ ดังนั้นจึงไม่เขียนสารนั้นในสมการค่าคงที่สมดุล

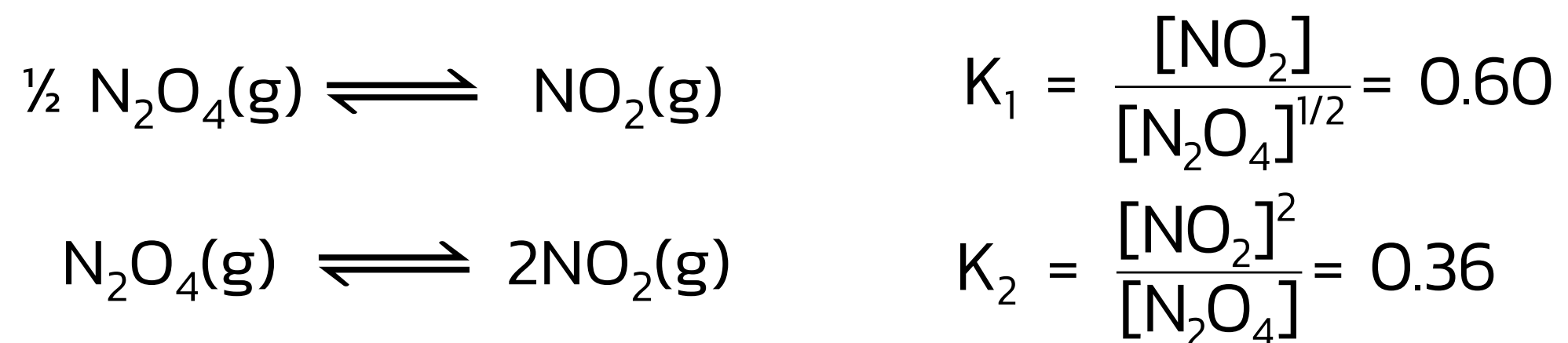
$K_c \gg 1$  : เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า  
 $K_c \ll 1$  : เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้น้อยกว่า  
 $K_c$  เท่ากับหรือใกล้เคียงกับ 1 : ในระบบมีสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นใกล้เคียงกัน

- ค่า  $K_c$  ของปฏิกิริยาขึ้นกับปัจจัยประเภท ปฏิกิริยาเคมี และ อุณหภูมิ
- ค่า  $K_c$ 
  - บอกได้ว่าที่ภาวะสมดุล สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ มีปริมาณเป็นเท่าใด
  - บอกปฏิกิริยาเกิดสารผลิตภัณฑ์ (%yield) ได้มากหรือน้อย
  - บอกให้ทราบว่าแนวโน้มปฏิกิริยาดำเนินไปทิศทางใดมากกว่ากัน

- หน่วยค่า  $K_c$  ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างผลคูณความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์กับผลคูณความเข้มข้นของสารตั้งต้น
- เครื่องหมาย [ ] เรียกว่า เครื่องหมายความเข้มข้นของสาร ณ ภาวะสมดุล มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร (mol/L) สารใดที่เขียนในเครื่องหมาย [ ] มีความหมายว่า ความเข้มข้นของสารนั้นเป็นหน่วย mol/L
- ค่า  $K_c$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้น เมื่อเขียนค่า  $K_c$  ต้องระบุอุณหภูมิเสมอ
- สมการค่า  $K_c$  จะแสดงสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ทุกตัวที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมี ยกเว้น สารที่มีสถานะเป็นของแข็ง (s) และของเหลว (l)

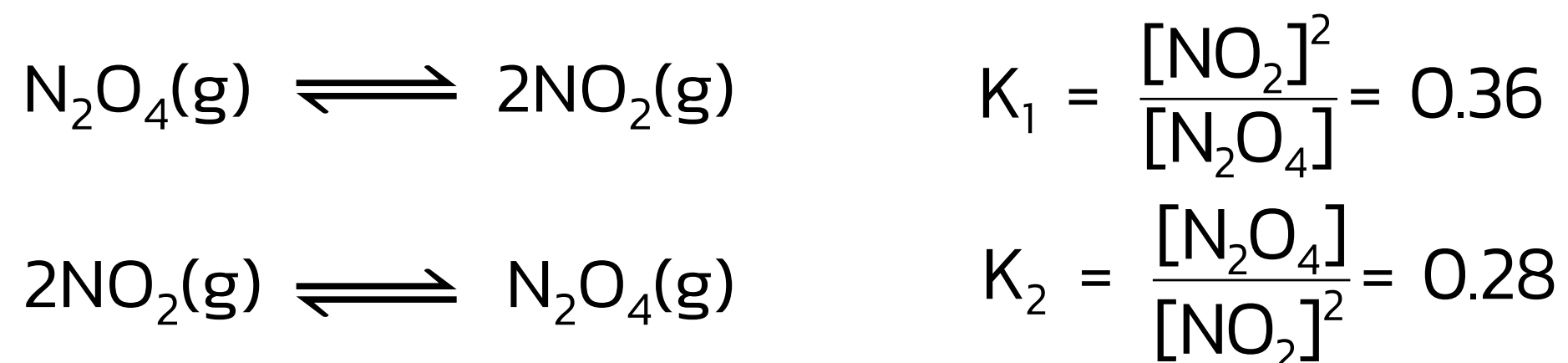


- ค่า  $K$  เป็นความสัมพันธ์จากสมการเคมีที่ดุลแล้ว  
 ถ้าเขียนอัตราส่วนจำนวนโมลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ของแต่ละ  
 สมการไม่เท่ากัน ค่า  $K$  จะไม่เท่ากันด้วย  
 เมื่อเติมเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลที่เป็นจำนวนเท่าของสมการเดิม ค่า  $K$  ใหม่  
 จะได้เป็นเลขยกกำลังของ  $K$  เดิม เช่น



$$K_2 = (K_1)^2$$

- เมื่อเขียนปฏิกิริยากลับกัน ค่า  $K$  จะมีค่ากลับกันด้วย

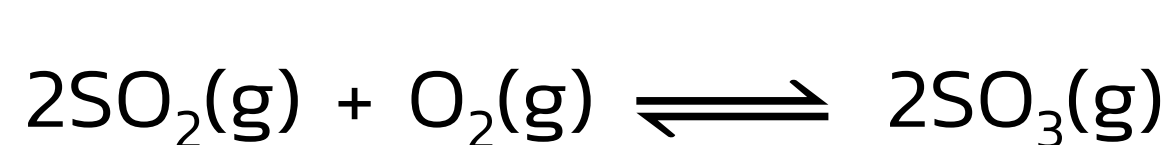


$$K_2 = \frac{1}{K_1}$$

$$K_1 = \frac{1}{K_2}$$



- ปฏิกิริยาที่มีหลายขั้น ค่า  $K$  ของปฏิกิริยารวมจะเท่ากับค่า  $K$  ของปฏิกิริยาย่อยคูณกัน



$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = 20.0$$



$$K_2 = \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} = 0.012$$

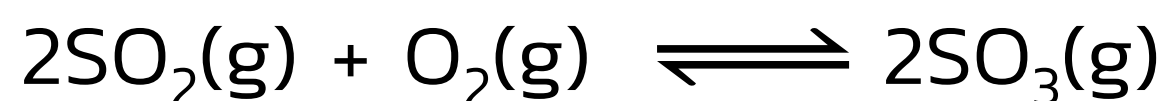
ปฏิกิริยารวม



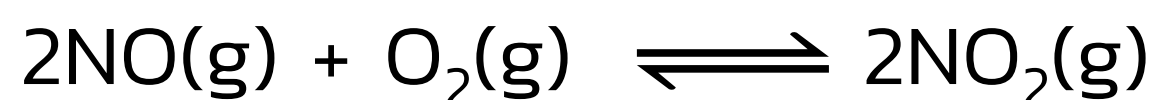
$$K_3 = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2]^2[\text{NO}_2]} = 0.24$$

$$K_3 = K_1 K_2$$

- ปฏิกิริยารวมได้จากปฏิกิริยาย่อยลบกัน ค่า  $K$  รวมของปฏิกิริยาเท่ากับค่า  $K$  ย่อยหารกัน



$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = 20.0$$



$$K_2 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{NO}_2]^2[\text{O}_2]} = 83.33$$

ปฏิกิริยารวม



$$K_3 = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}_2]}{[\text{SO}_2][\text{NO}]} = 0.24$$

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2}$$

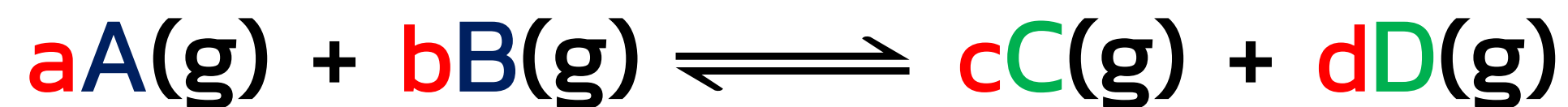
$K_{eq}$ 

ค่าคงที่สมดุลของแก๊ส  
Equilibrium constant of gases

“

อัตราส่วนระหว่าง  
ความดันสารผลิตภัณฑ์ยกกำลังสัมประสิทธิ์  
จำนวนโมล (คูณกัน)  
กับ  
ความดันสารตั้งต้นยกกำลังสัมประสิทธิ์  
จำนวนโมล (คูณกัน)

”



$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

$K_p$  = ค่าคงที่สมดุลของความดันแก๊ส (p เป็นตัวย่อของ pressure)  
 $P_A, P_B$  = ความดันแก๊สของสารตั้งต้นที่ภาวะสมดุล (atm)  
 $P_C, P_D$  = ความดันแก๊สของสารผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล (atm)  
a, b, c, d = เลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของ A B C D ตามลำดับ

## ความสัมพันธ์ระหว่าง $K_p$ กับ $K_c$

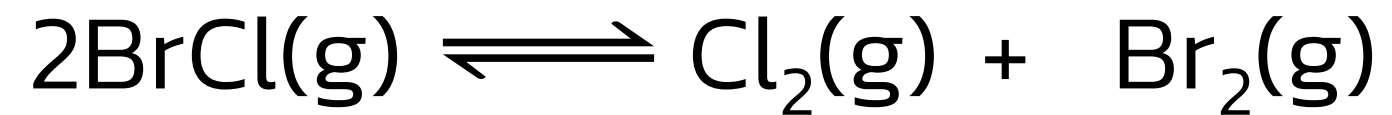
$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$$

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

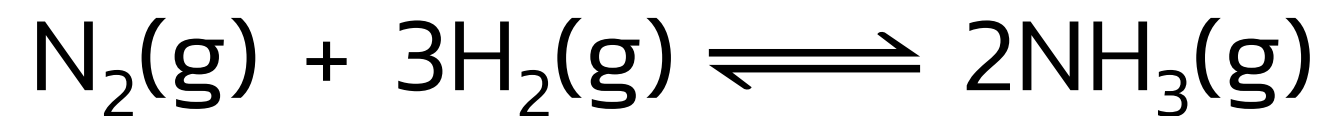
$\Delta n$  = จำนวนโมลรวมของผลิตภัณฑ์ – จำนวนโมลรวมของสารตั้งต้น

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส (0.082 L·atm/K·mol)

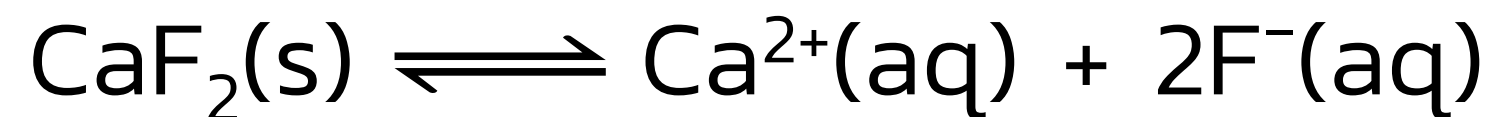
$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)



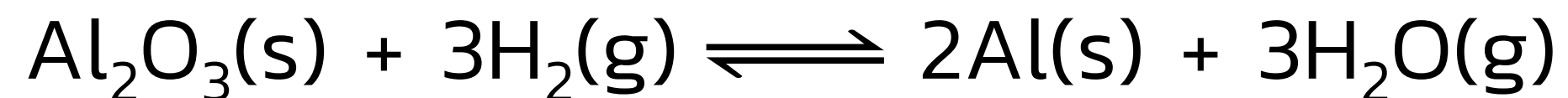
$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{Br}_2]}{[\text{BrCl}]^2} \quad K_p = \frac{(P_{\text{Cl}_2})(P_{\text{Br}_2})}{(P_{\text{BrCl}})^2}$$



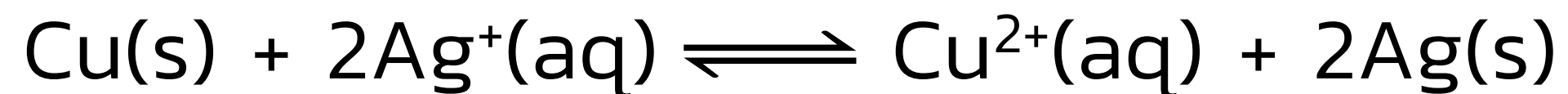
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$$



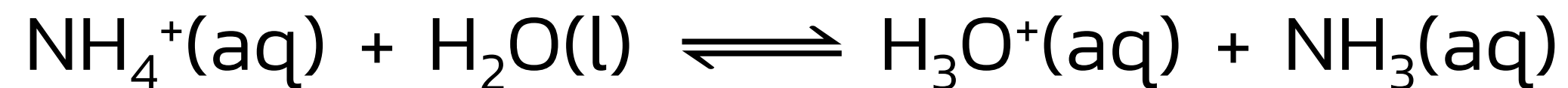
$$K_c = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}$$



$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^{+}]}$$

# แนวคิดการคำนวณค่าคงที่สมดุล

01

เขียนปฏิกิริยาเคมีและดุลสมการเคมี

02

เขียนสมการแสดงค่าคงที่สมดุล

03

หาความเข้มข้นของสารที่ภาวะสมดุล

04

แทนความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่ภาวะสมดุลลงในสมการค่าคงที่สมดุล

แทนความเข้มข้นของสารทั้งหมดที่ภาวะสมดุลลงในสมการค่าคงที่สมดุล



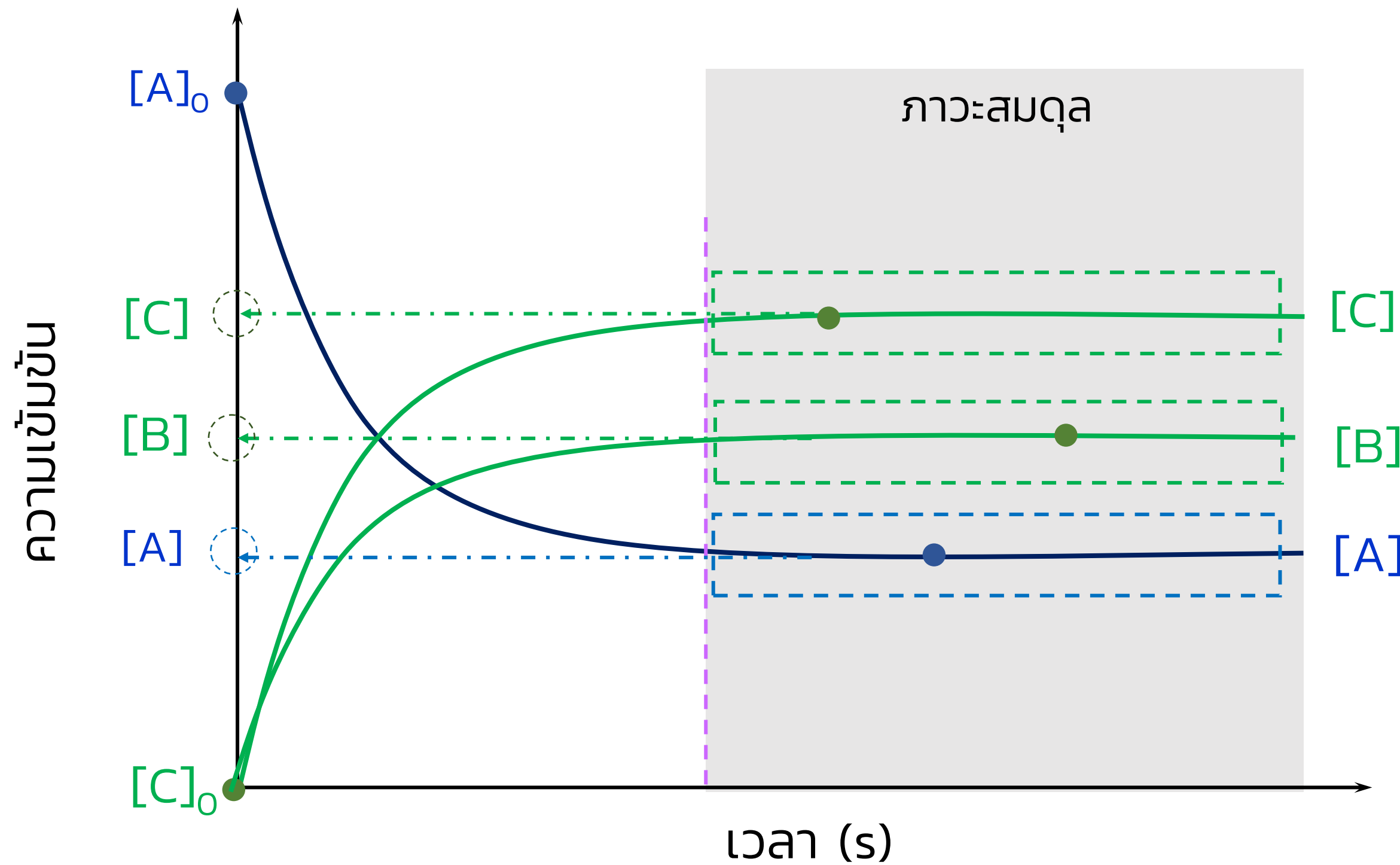
กำหนดความเข้มข้นที่ภาวะสมดุล

กำหนดความเข้มข้นเริ่มต้น

คำนวณหาความเข้มข้นของสารทั้งหมดที่ภาวะสมดุลก่อน แล้วจึงแทนลงในสมการค่าคงที่สมดุล



# กำหนดความเข้มข้นที่ภาวะสมดุล



โจทย์กำหนดความเข้มข้นที่ภาวะสมดุลมาให้แล้ว  
แต่มีข้อสังเกตว่า หน่วยความเข้มข้นต้องเป็น mol/L

- เขียนสมการค่าคงที่สมดุล
- แทนความเข้มข้นที่ภาวะสมดุล ลงในสมการค่าคงที่สมดุล

$$K_c = \frac{[B]^b [C]^c}{[A]^a}$$

## ตัวอย่าง

จากปฏิกิริยา  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  ————— 1

ถ้าความเข้มข้นที่ภาวะสมดุลของ  $N_2=0.30$  mol/L,  $H_2=1.25$  mol/L และ  $NH_3=0.50$  mol/L จงหาค่า  $K_c$  ————— 3

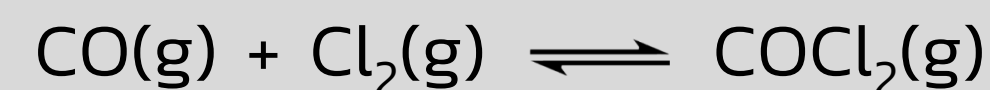
สมการค่าคงที่สมดุล  $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$  ————— 2

แทนความเข้มข้นที่ภาวะสมดุล

$$K_c = \frac{(0.50)^2}{(0.30)(1.25)^3} = \frac{0.25}{0.58} = 0.43 \quad \text{————— 4}$$

## ตัวอย่าง

จากปฏิกิริยาที่  $74^\circ C$  พบว่าความเข้มข้นที่ภาวะสมดุลของ  $CO=0.012$  mol/L,  $Cl_2=0.054$  mol/L และ  $COCl_2=0.14$  mol/L จงคำนวณหาค่า  $K_c$  และ  $K_p$



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

แทนความเข้มข้นที่ภาวะสมดุล

$$K_c = \frac{0.14}{(0.012)(0.054)} = 220$$

$$\begin{aligned} K_p &= K_c(RT)^{\Delta n} \\ &= 220 \times (0.082 \times 347)^{-1} \\ &= 7.7 \end{aligned}$$

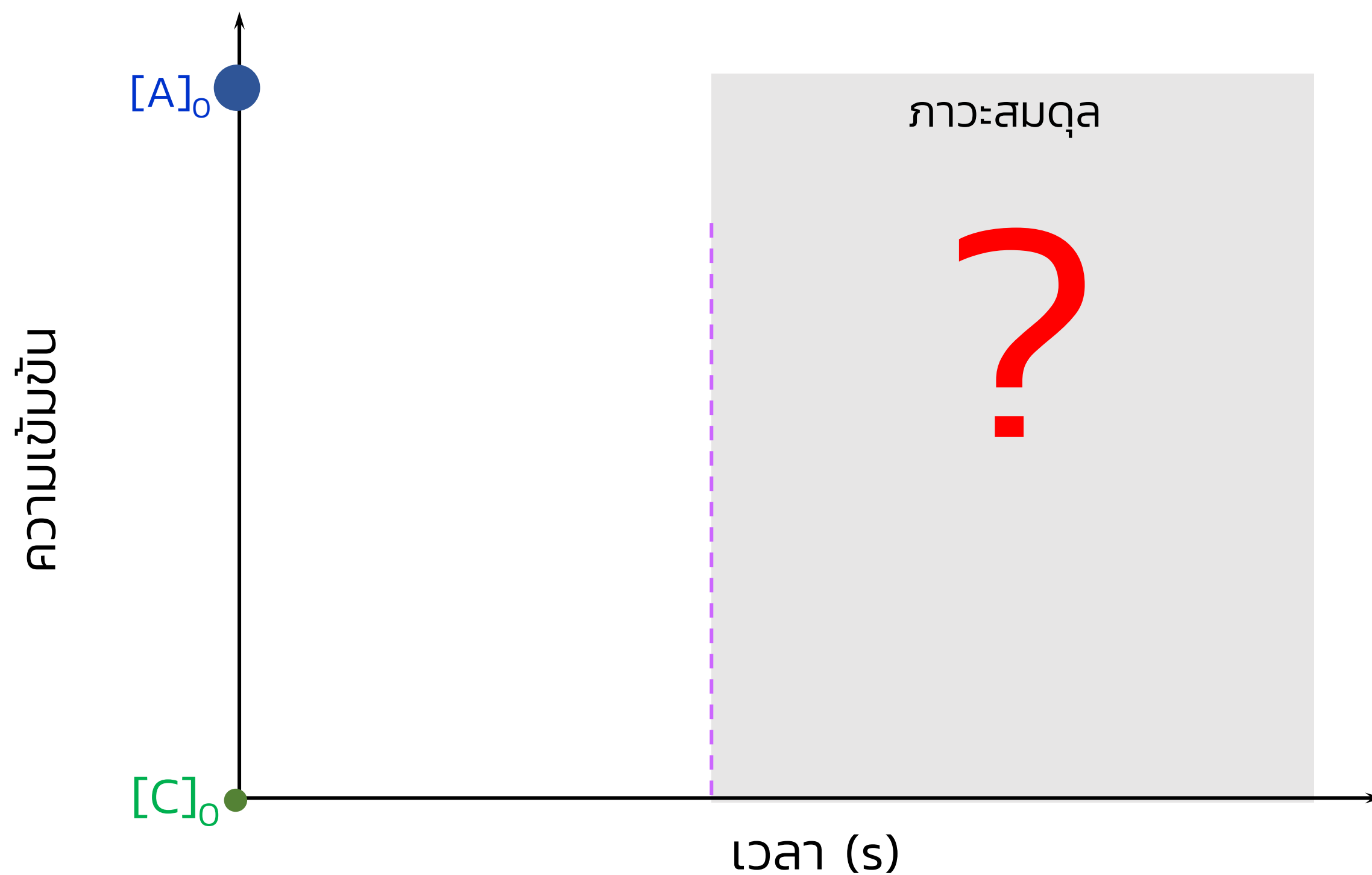
$$\begin{aligned} \Delta n &= 1 - 2 = -1 \\ R &= 0.082 \text{ Latm/Kmol} \\ T &= 273 + 74 = 347 \text{ K} \end{aligned}$$



# กำหนดความเข้มข้นเริ่มต้น



$$K_c = \frac{[B]^b [C]^c}{[A]^a}$$



โจทย์บอกความเข้มข้นสารตั้งต้นที่ภาวะเริ่มต้น  
ต้องคำนวณหา

**“ความเข้มข้นของสารแต่ละตัว  
ที่ภาวะสมดุล”**

หน่วยความเข้มข้นต้องเป็น mol/L

# วิธีการหาความเข้มข้นสารที่ภาวะสมดุล

- กำหนดสภาวะความเข้มข้นเป็น 3 สภาวะคือ
  - [ ] เริ่มต้น คือ ภาวะเริ่มต้น  
(ความเข้มข้นเริ่มต้น  $C_A$  mol/L)
  - [ ] เปลี่ยนแปลง คือ ภาวะเปลี่ยนแปลง  
(กำหนดให้เปลี่ยนแปลงไป  $x$  mol/L)
  - [ ] สมดุล คือ ภาวะสมดุล

- แทนความเข้มข้นที่ภาวะสมดุล ลงในสมการค่าคงที่สมดุล

	$A \rightleftharpoons B + C$	
[ ] เริ่มต้น (mol/L)	$C_A$	$0 \quad 0$
[ ] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	$-x$	$+x \quad +x$
[ ] ภาวะสมดุล (mol/L)	$C_A - x$	$x \quad x$

$$K_C = \frac{[B][C]}{[A]}$$

$$K_C = \frac{(x)(x)}{C_A - x} \rightarrow K_C = \frac{x^2}{C_A - x}$$

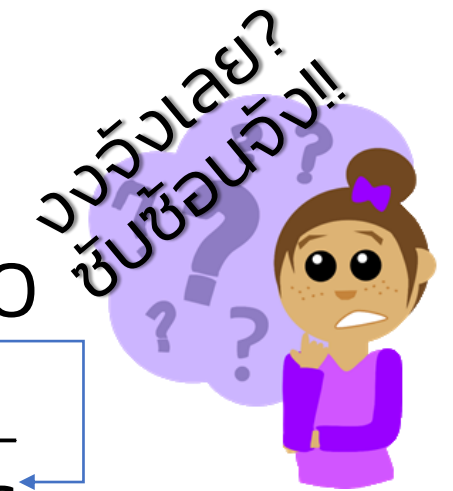
$$x^2 = K_C C_A - K_C x$$

จัดรูปสมการกำลังสอง

$$x^2 + K_C x - K_C C_A = 0$$

แทน  $x$  หาได้จากสมการ

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$



## วิธีประมาณค่า



สมมติให้  $x < C_A$  มาก ๆ

$$K_C = \frac{(x)(x)}{C_A - x} \rightarrow K_C = \frac{x^2}{C_A - x}$$

$$K_C = \frac{x^2}{C_A} \rightarrow K_C C_A = x^2$$

$$x = \sqrt{K_C C_A}$$

จากปฏิกิริยามี  $I_2(g) \rightleftharpoons 2I^-(g)$   
 เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้น  $I_2=0.00155$  mol/L มีค่า  
 $K_c=3.39 \times 10^{-13}$  จงคำนวณความเข้มข้นของ  $I^-$  ที่ภาวะสมดุล

	$I_2$	$\rightleftharpoons$	$2I^-$
[ ] เริ่มต้น (mol/L)	0.00155		0
[ ] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-x		+2x
[ ] ภาวะสมดุล (mol/L)	0.00155-x		2x

สมการค่าคงที่สมดุล

$$K_c = \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \rightarrow K_c = \frac{(2x)^2}{0.00155-x}$$

สมมติให้  $x < 0.00155$  มากๆ

$$K_c = \frac{(2x)^2}{0.00155}$$

$$4x^2 = (K_c)(0.00155)$$

$$4x^2 = (3.39 \times 10^{-13})(0.00155)$$

$$x = \sqrt{\frac{(3.39 \times 10^{-13})(0.00155)}{4}}$$

$$x = 1.15 \times 10^{-8}$$

ที่ภาวะสมดุล

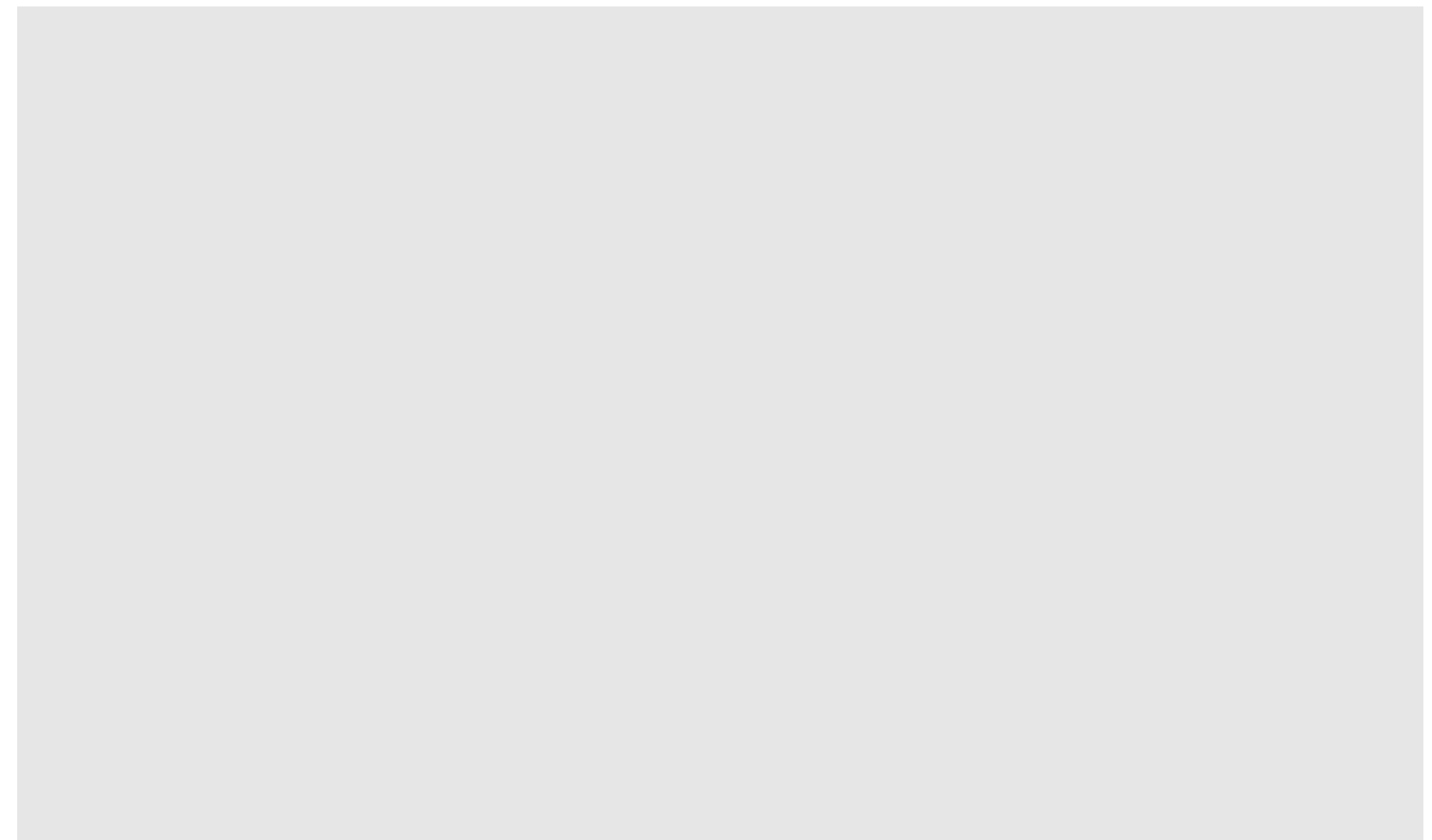
$$[I^-] = 2x = 2x(1.15 \times 10^{-8}) = 2.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

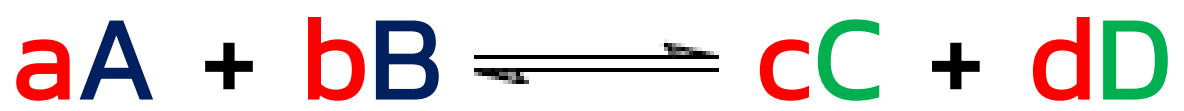
แต่ถ้าไม่สมมติให้  $x < 0.00155$  มากๆ จะต้องคำนวณโดย  
 สมการกำลังสอง

$$K_c = \frac{(2x)^2}{0.00155-x}$$

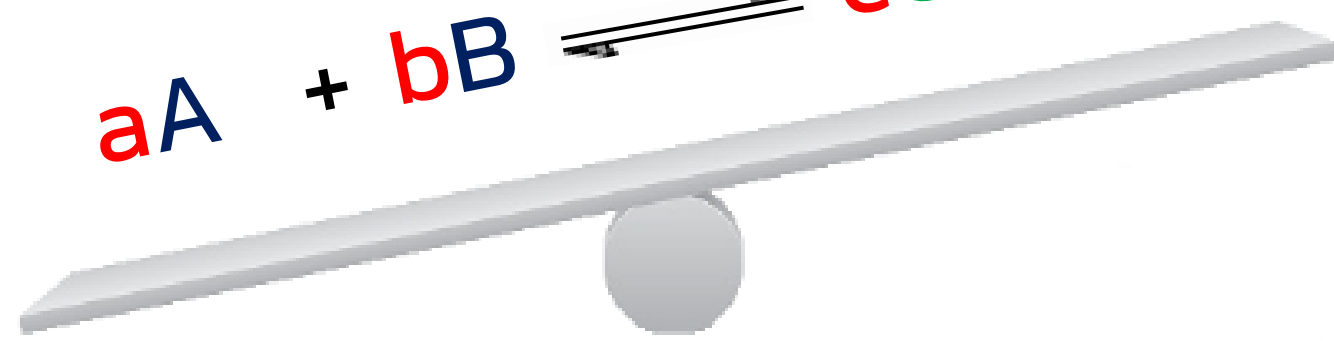
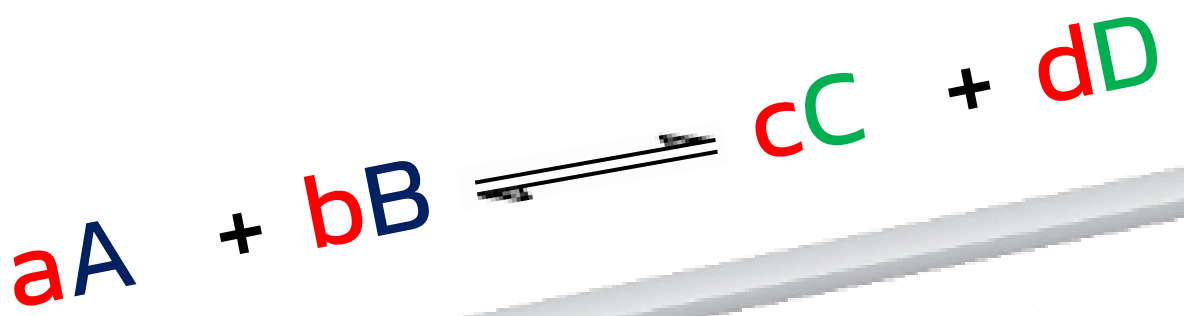
$$2x^2 + (3.39 \times 10^{-13})(x) - (3.39 \times 10^{-13})(0.00155) = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

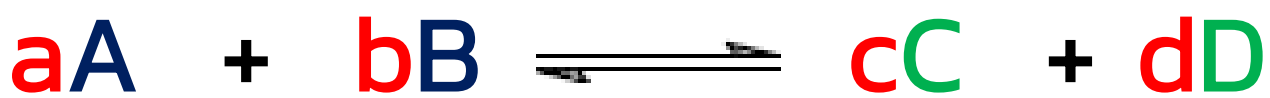




ปัจจัยภายนอกกระทบทำให้ระบบเสียสมดุล



ระบบปรับสมดุล



ระบบเข้าสู่สมดุลใหม่

## เมื่อภาวะสมดุลถูกรบกวน จะเกิดผลเป็นอย่างไร?



Le Chatelier, 1884  
France chemist

“

ระบบในภาวะสมดุล  
เมื่อถูกรบกวนจากปัจจัยภายนอก  
ส่งผลให้สมดุลของระบบเสียไป  
ระบบจะพยายามปรับตัวไปในทิศทางที่จะทำ  
ให้ปัจจัยที่รบกวนนั้นลดลงเหลือน้อยที่สุด  
แล้วระบบจะกลับเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่อีกครั้ง

## ปัจจัยภายนอก รบกวนระบบ

### ความเข้มข้น

- เพิ่มความเข้มข้นของสารด้านใด ปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่ไปด้านตรงกันข้าม
- ลดความเข้มข้นของสารด้านใด ปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่ไปด้านที่ลด

### ความดัน

*“จะมีผลรบกวนปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดอยู่ในสถานะแก๊สเท่านั้น”*

- เพิ่มความดัน ปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่จากด้านโมลมากไปด้านโมลน้อย
- ลดความดัน ปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่จากด้านโมลน้อยไปด้านโมลมาก

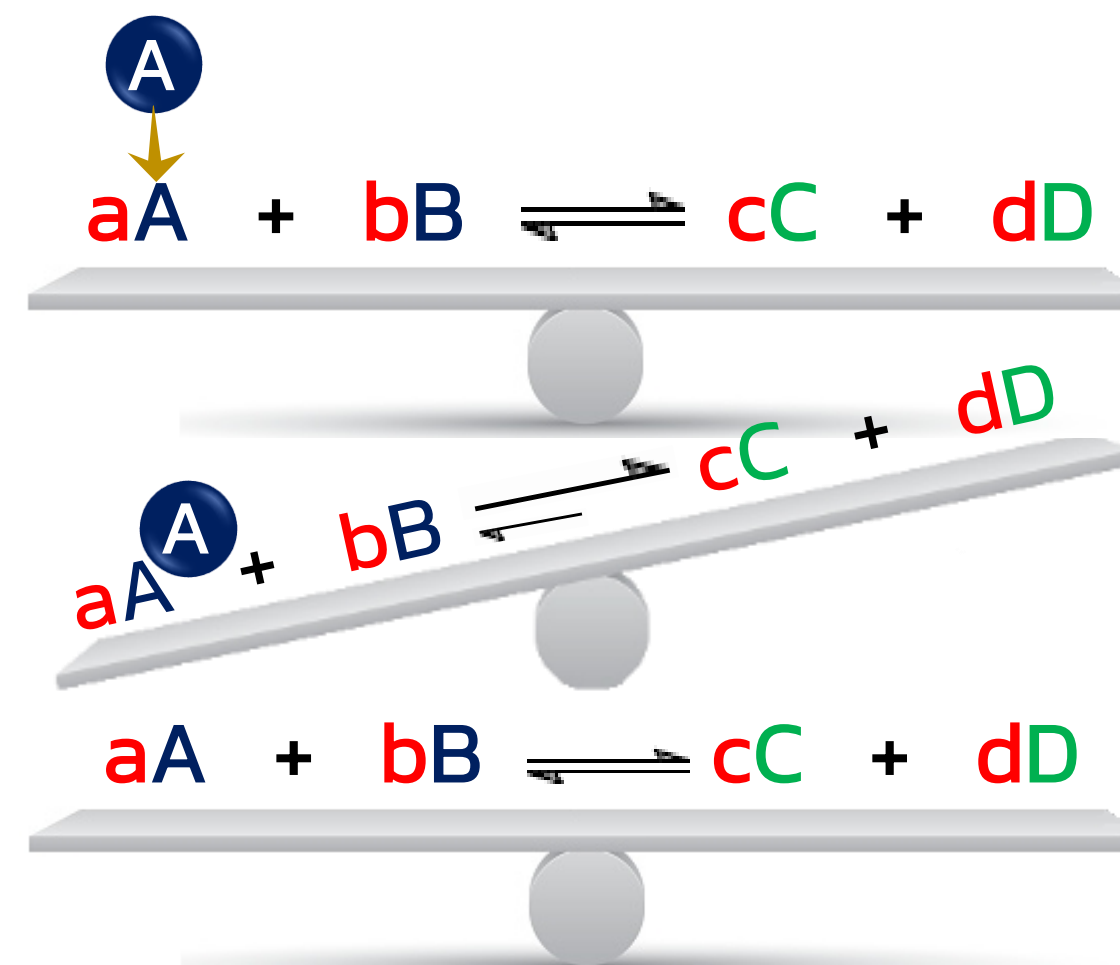
### อุณหภูมิ

ปฏิกิริยาดูดความร้อน  
( $\Delta H$  เป็นบวก)

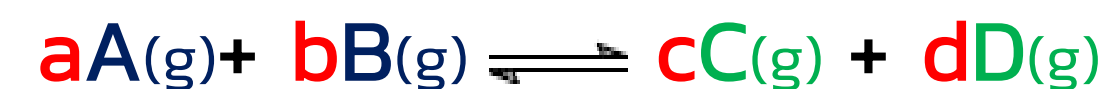
- เพิ่ม T ปฏิกิริยาเดินทางไปข้างหน้า
- ลด T ปฏิกิริยาเดินทางย้อนกลับ

ปฏิกิริยาคายความร้อน  
( $\Delta H$  เป็นลบ)

- เพิ่ม T ปฏิกิริยาเดินทางย้อนกลับ
- ลด T ปฏิกิริยาเดินทางไปข้างหน้า

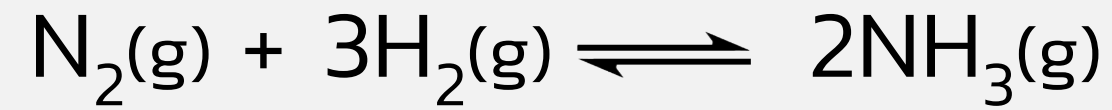


ผลรวมจำนวนโมลสารตั้งต้น = ผลรวมจำนวนโมลสารผลิตภัณฑ์



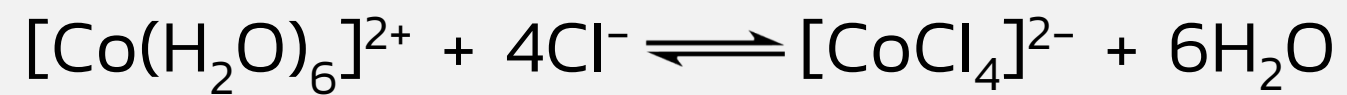
การเพิ่มหรือลดความดันไม่มีผลต่อสมดุล

## ปฏิกิริยาการเตรียม NH<sub>3</sub>



เมื่อภาวะสมดุลถูกรบกวนโดยการเติม N<sub>2</sub> สมดุลจะมีผลอย่างไร

เมื่อเติม N<sub>2</sub> เพิ่ม สมดุลจะถูกรบกวน ระบบต้องปรับสมดุลโดยการลดตัวรบกวน โดยเร่งให้ N<sub>2</sub> ทำปฏิกิริยากับ H<sub>2</sub> ทำให้เกิด NH<sub>3</sub> มากขึ้น



สีชมพู



สีน้ำเงิน



ผลการทดลอง > เมื่อนำไปให้ความร้อนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน และเมื่อนำกลับไปแช่น้ำแข็ง สารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู แสดงว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดหรือคายความร้อน

