

## שיווי משקל כימי

**שיווי משקל כימי** הוא שלב בתגובה כימית שבו אין העדפה אנרגטית להתקדמות התגובה לכל כיוון ועל כן אין שינוי במצב המגיבים או התוצרים לאורך זמן. שיווי משקל כימי עשוי להתקבל כאשר קצב התגובה לכיוון אחד של התגובה שווה לקצב התגובה לכיוון ההפוך, כך שבנטו אין שינוי בריכוזי המגיבים והתוצרים, שיווי משקל מסוג זה נקרא **שיווי משקל דינמי** שכן התגובות הכימיות ממשיכות להתרחש.

בכלי פתוח בו מתבצעת התגובה הבאה  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  לא נגיע לשיווי משקל התגובה הנ"ל כל הזמן תתרחש.

לעומת זאת כאשר נבצע את אותה התגובה בכלי סגור, לחץ הגז של  $\text{CO}_2$  יגדל, והתגובה ההפוכה תתחיל להתרחש, קצב התגובה לשני הכיוונים בסופו של דבר יושוו ויושג שיווי משקל דינמי.

עבור ריאקציות בשיווי משקל:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

כאשר המערכת נתונה בשיווי משקל ניתן למצוא את קבוע שיווי המשקל על ידי הנוסחה הבאה: מכפלת ריכוז כל תוצר בחזקת המקדם הסטוכיומטרי שלו חלקי מכפלת ריכוז כל מגיב בחזקת המקדם הסטוכיומטרי שלו. כך לכל תגובת שיווי משקל קבוע משלה. קבוע שיווי המשקל משתנה בהתאם ל**טמפרטורה** בלבד - בחום גבוה יותר או נמוך יותר המערכת תתאזן באופן שונה.

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{קבוע שיווי המשקל לפי ריכוזים הינו:}$$

• כאשר הביטוי  $[x]$  מציין את הריכוז המולרי של המרכיב X בשיווי משקל.

$$K_P = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \text{קבוע שיווי המשקל לפי לחצים הינו (עבור אותה הריאקציה):}$$

• כאשר הביטוי  $P_X$  מציין את הלחץ החלקי של המרכיב X בשיווי משקל.

מעבר בין קבועי שיווי המשקל מבוצע בצורה הבאה:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \qquad K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$$

(  $\Delta n$  - הפרש בין מספר המולים של התוצרים למספר המולים של המגיבים ).

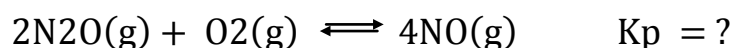
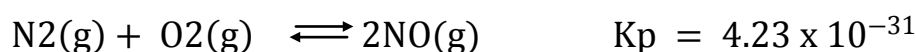
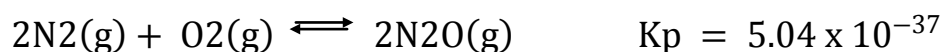
### השפעת מניפולציות של משוואות בשיווי משקל על קבוע שיווי המשקל:

על קבוע שיווי המשקל להיות תמיד תואם למשוואה אותו הוא מייצג. כאשר אנו עושים מניפולציות על משוואות בשיווי משקל, יש לקחת מניפולציות אלו בחשבון ובהתאם לחוקים הבאים להגדיר את קבוע שיווי המשקל החדש המתאים למשוואה החדשה.

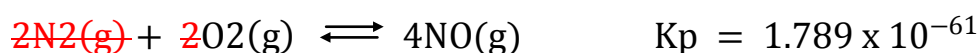
1. בהפיכת כיוון של משוואה, קבוע שיווי המשקל החדש יהיה  $\frac{1}{K_c}$ .
2. בהכפלת התגובה בסקלר  $\alpha$  (2,3,...) יש להעלות את קבוע שיווי המשקל בחזקת אותו סקלר  $\alpha$  על מנת לקבל את קבוע שיווי המשקל החדש.
3. בחילוק התגובה בסקלר  $\alpha$  (2,3,...) יש להוציא שורש  $\alpha$  לקבוע שיווי המשקל הנתון על מנת לקבל את קבוע שיווי המשקל החדש.
4. כאשר מחברים שתי משוואות שונות הנמצאות בשיווי משקל, יש לכפול את קבוע שיווי המשקל של כל תגובה על מנת לקבל את קבוע שיווי המשקל של התגובה החדשה הנוצרת מחיבורן של המשוואות.

### דוגמא:

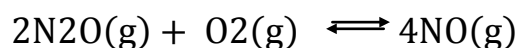
על סמך הנתונים חשב את  $K_p$  של הריאקציה הבאה:



על מנת לחשב את קבוע השיווי משקל של הריאקציה המבוקשת יש להפוך את כיווניות הריאקציה הראשונה ולכפול את הריאקציה השנייה פי 2. כמובן שיש להתחשב בכללים שהובאו בתחילת הדף.



כעת לצורך חישוב קבוע שיווי המשקל נחברת את המשוואות ועל-כן עפ"י הכללים למעלה נכפיל את קבועי שתי משוואות.



$$K_p = 1.984 \times 10^{36} * 1.789 \times 10^{-61} = 3.55 \times 10^{-25}$$

## קבוע שיווי המשקל במערכת הטרוגנית:

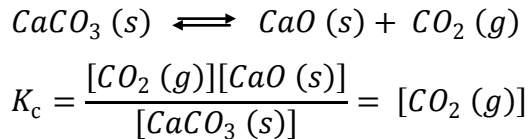
משוואות אשר מכילות מולקולות במצב גזי בלבד או משוואות אשר מכילות מולקולות במצב תמיסה (aq) נקראות משוואות הומוגניות שכן הן מתרחשות בפאזה/מימד אחד בלבד.

קיימות משוואות הטרוגניות ואלו הן משוואות אשר ישנו ערבוב של מימדים/פאזות למשל מוצקים (s) או נוזלים (l) יחד עם מולקולות במצב גזי (g) או תמיסות (aq).

הכלל המרכזי ביותר למשוואות בשיווי משקל אשר בהן ישנן פאזות שונות הוא שקבוע שיווי המשקל אינו מכיל במשוואתו את ריכוזי החומר המוצק או הנוזל. הסיבה לכך נובעת משני הסברים אפשריים:

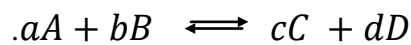
1. משוואת קבוע שיווי המשקל כוללת רק את ביטויי החומרים אשר ריכוזם ו/או לחצם החלקי יכול להשתנות במהלך התגובה הכימית. הריכוז של חומר מוצק או נוזלי לא יכול להשתנות במהלך תגובה כימית ועל כן חומרים אלו נשארים ללא התייחסות כאשר מחשבים את קבוע שיווי המשקל של התגובה הרלוונטית אשר הם משותפים לה.
2. ניתן להתייחס אל חומרים במצב נוזל או מוצק כשוויים ל-1 ועל-כן התחשבותם כבעלי ערך זה ואי התחשבותם בכלל שווה לחלוטין ומובילה לאותה התוצאה.

עפ"י כלל זה הרי שקבוע שיווי המשקל של המערכת ההטרוגנית הבאה הינו:



## מסקנות הנובעות מגודל ערכו של קבוע שיווי המשקל של תגובה מסוימת:

גודל ערכו של קבוע שיווי המשקל מאפשר לקבוע את אופייה של תגובה מסוימת:



- קבוע שיווי משקל אשר ערכו גדול מציינ כי התגובה המתוארת במשוואה לכיוון ימין תתרחש במלואה או שתגיע עד לכדי התרחשות מלאה, כלומר ריכוזי התוצרים יהיה גבוהה.
- קבוע שיווי משקל אשר ערכו נמוך יחסית מציינ שהתגובה המתוארת במשוואה לכיוון ימין לא תתרחש במלואה וכי ריכוזי התוצרים יהיה נמוך.

ככל ניתן לומר כי מערכת תגיע לשיווי משקל דינאמי כלומר אשר יהיה ריכוז משמעותי של ריכוזי המגיבים והתוצרים אם קבוע שיווי המשקל של התגובה יהיה לא גבוהה מאוד ולא נמוך מאוד כלומר שקבוע שיווי המשקל יהיה בעל ערך משוער בסביבות ה  $10^{10}$  לבין  $10^{-10}$ .

## הדרך לקביעת כיווניות של תגובה reaction quotient:

כאשר יש בכלי רק מגיבים או רק תוצרים ברור למדי לאיזה כיוון תתרחש הריאקציה על מנת להגיע לשיווי משקל. אולם כאשר מתחילים מתערובת של מגיבים ותוצרים ניתן לקבוע את כיוון תגובה ע"י חישוב  $Q_C$ .

בחישוב  $Q_C$  משתמשים באותה משוואה כמו לחישוב  $k_C$  כלומר:

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

אולם ההבדל הינו שבמקום להציב את ריכוזי המרכיבים בשיווי משקל אנו מציבים את הריכוזים ההתחלתיים של החומרים. קביעת כיווניות התגובה מתבצעת באופן הבא:

- כאשר  $Q_C < K_C$  הריאקציה תתקדם לכיוון התוצרים.
- כאשר  $Q_C > K_C$  הריאקציה תתקדם לכיוון המגיבים.
- כאשר  $Q_C = K_C$  הריאקציה נמצאת בשיווי משקל.

## עקרון לה-שטליה: מערכת בשיווי משקל שמופעלת עליה הפרעה חיצונית תפעל בכיוון הקטנת

ההפרעה ושאיפה לחזור למצב של שיווי משקל.

### השפעתם גורמים על שיווי משקל:

#### • הוספה של מרכיב במערכת:

לפי עקרון לה-שטליה כאשר מערכת מופרעת ע"י כך שריכוז של מרכיב מסויים במערכת עולה אזי המערכת תפעל בכיוון הקטנת ההפרעה משמע שהתגובה בו אותו מרכיב בעל הריכוז הגבוה הינו מגיב ועל כן נצרך בתגובה תועדף על פני האחרת. בסיכומו של דבר, אם נוסיף מגיבים הרי שנקבל יותר תוצרים, ואילו נוסיף תוצרים הרי שהתגובה ההפוכה תועדף ונקבל יותר מגיבים.

#### • הוצאה/ הקטנה של מרכיב במערכת: אם המערכת בשיווי משקל, ומקטינים את ריכוזו של אחד

ממרכיבי המערכת התגובה תפעל להגדלת ריכוזו. במידה ואחד ממרכיבי המערכת מגיב בצורה בלתי הפיכה כלומר, יוצא מן המערכת כליל, אותה התגובה תתרחש, המערכת תגיב בכיוון של יצירת אותו מרכיב. שינוי בהרכב לא משפיע על ערכו של  $K$ .

• **השפעת הלחץ:** ישנם כמה דרכים על מנת לשנות את הלחץ של מערכת הנמצאת בשיווי משקל

תחת טמפ' קבועה:

1. הוספה של גז אינרטי למערכת, נבחין בשני אפשרויות:
  - א. גז אינרטי הינו גז אשר אינו מגיב עם מרכיבי המערכת, על-כן הוספתו משפיע על הלחץ הכללי של המערכת בעוד שהלחצים היחסיים של כל המרכיבים נשאר ללא שינוי, על-כן הוספתו של גז אינרטי למערכת אשר הנפח שלה קבוע לא ישפיע על שיווי המשקל.
  - ב. הוספתו של גז אינרטי למערכת אשר הלחץ שלה קבוע יגרום לעליית הנפח של המערכת ובכך לשינוי הריכוזים של מרכיבי המערכת והוצאתם משיווי משקל. על כן המערכת תפעל לכיוון אשר יוצרו יותר מולי גז.
2. שינוי הלחץ של המערכת ע"י שינויי הנפח שלה.
 

ע"י פעולת הקטנת נפח של מערכת אנו מגדילים את הלחץ שלה, וע"י הגדלת נפחה של המערכת אנו מקטינים את הלחץ שלה.

כאשר נפחה של מערכת גזית הנמצאת בשיווי משקל מוקטנת תהיה העדפה של המערכת לתגובה אשר בה ייווצרו פחות מולי גזים. כאשר נפח של מערכת בשיווי משקל מוגדל המערכת תעדיף את התגובה אשר ייווצרו בה יותר מולי גזים.

בטמפרטורה קבועה, הגדלת הלחץ מקטינה את נפח המערכת, והמערכת תזוז לכיוון הגדלת הנפח כדי להקטין את השינוי. במערכות גזיות השינוי בנפח מתבטא ב- $\Delta n$ .

שינוי בלחץ ובנפח יכולים להשפיע על הרכב המערכת בשיווי משקל, אך לא ישנו את ערכו של  $K$ .

• **השפעת הטמפרטורה:**

העלאת הטמפרטורה של המערכת יגרום למערכת להקטין את השינוי ע"י העדפה של התגובה האנדותרמית (בולע חום -  $\Delta H > 0$ ).

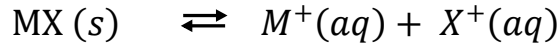
הורדת הטמפרטורה של המערכת יגרום למערכת להקטין את השינוי ע"י העדפה של התגובה האקסותרמית (פולט חום -  $\Delta H < 0$ ).

תגובה	הפרעה	כיוון התגובה
אקסותרמית	חימום	מגיבים
אקסותרמית	קירור	תוצרים
אנדותרמית	חימום	תוצרים
אנדותרמית	קירור	מגיבים

שינוי בטמפרטורה גורם לשינוי בערכו של  $K$ .

## מלחים קשי תמס:

מלחים קשי תמס אלה הם מלחים בעלי מסיסות מוגבלת במים, היוצרים מערכת שיווי משקל מהצורה הבאה:



תמיסה בשיווי משקל כימי שאינה יכולה להכיל עוד מומס, נקראת **תמיסה רוויה** (saturated).

### קבוע מכפלת המסיסות-

הוא הערך המרבי האפשרי של מכפלת ריכוזי יונים של חומר יוני כלשהו שעשוי להיות בתמיסה. מכפלת המסיסות מוגדרת בצורה הבאה:

$$K_{sp} = [M^+(aq)] + [X^-(aq)]$$

( כזכור - אין מתחשבים בחומר המוצק על-מנת להגדיר את הקבוע )

כאמור מכפלת המסיסות הינו ערך גבולי השוויון הנ"ל מתקיים בתמיסה רוויה, שבה לא ניתן להמיס עוד את המלח MX.

כל תוספת עודף אחד היונים יגרום לכך שמכפלת ריכוזם יהיה גבוהה ממכפלת קבוע המסיסות דבר אשר יגרום לכך שישקע המלח כמוצק בתמיסה.

### הדרך לקביעת האם יתרחש שיקוע reaction quotient

כאשר אנו מערבבים תמיסות שונות אשר לכל אחד מהמרכיבים ריכוזים מסוימים ביכולתנו לקבוע האם יתרחש שיקוע ע"י חישוב של  $Q_{sp}$ .

בחישוב  $Q_{sp}$  משתמשים באותה משוואה כמו לחישוב  $k_{sp}$  כלומר :

$$K_{sp} = [M^+(aq)] + [X^-(aq)]$$

אולם ההבדל הינו שבמקום להציב את ריכוזי המרכיבים בשיווי משקל אנו מציבים את הריכוזים של החומרים כאשר אלה טרם עורבבו. קביעת באם יתרחש תגובה של שיקוע מתבצעת באופן הבא:

- כאשר  $Q_{sp} > K_{sp}$  תתרחש תגובה של שיקוע.
- כאשר  $Q_{sp} < K_{sp}$  לא תתרחש תגובה של שיקוע.
- כאשר  $Q_{sp} = K_{sp}$  התמיסה תהיה רוויה.