

الباب الثامن

الإتزان الكيمياء
Chemical Equilibrium

الباب الثامن

الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium

- التفاعلات العكسية .
- حالة الإتزان الكيميائي .
- سرعة التفاعل الكيميائي .
- العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل .
- تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات العكسية .
- العلاقة بين K_p و K_c .
- حالات الإتزان الكيميائي .
- العوامل التي تؤثر على الإتزان الكيميائي .
- تطبيقات على فعل قانون الكتلة .
- التفاعلات المتجانسة العكسية في الحالة السائلة .
- الإتزان في التفاعلات غير المتجانسة .
- أمثلة محلولة .
- الأسئلة .

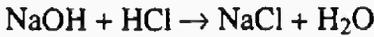
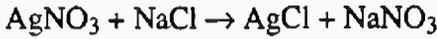
الإتزان الكيميائي

Chemical Equilibrium

التفاعلات العكسية ، Reversible Reactions

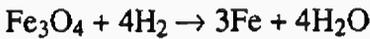
تتفاعل الكثير من المواد الغير عضوية ببعضها البعض بمجرد اختلاطها ويكون التفاعل بينها كاملا . فإذا أضيف محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم يتكون فى الحال راسب كلوريد الفضة .

كذلك إذا أضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى حمض الهيدروكلوريك يتكون فى الحال كلوريد الصوديوم . وفى كلتا الحالتين لا يتبقى من المواد المتفاعلة إلا كميات ضئيلة منها إذ تتحول جميعها تقريبا إلى المواد الناتجة . ويعبر عن ذلك بالمعادلتين :

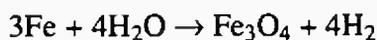


ويعرف هذا النوع من التفاعلات بأنها تفاعلات غير عكسية ، أو تفاعلات تسير فى إتجاه واحد .

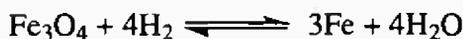
وهناك خاصية أخرى يتميز بها تفاعل الهيدروجين مع الحديد فإذا أمر غاز الهيدروجين على أكسيد الحديد المغناطيسى المسخن لدرجة الإحمرار فإن الأخير يختزل إلى الحديد أما الهيدروجين فيتحد مع الأكسجين مكونا الماء .



ومن ناحية أخرى فإنه عند نفس درجة الحرارة يتفاعل بخار الماء مع مسحوق الحديد معطيا أكسيد الحديد المغناطيسى والهيدروجين ، وهذا التفاعل يمكن توضيحه بنفس المعادلة السابقة إذا جعلنا المواد التى على اليمين إلى اليسار .



بهذا فإنه عند نفس درجة الحرارة يحدث تفاعلان متضادان ، وهذا النوع من التفاعلات التى يمكن أن تسرى فى كلا الإتجاهين عند نفس الظروف تعرف بالتفاعلات العكسية . ولتوضيح أن التفاعل الكيميائى عكسى يستبدل فى معادلة التفاعل علامة السهم بسهمين متضادين .



وتمتاز التفاعلات العكسية بأنها لا تسير إلى النهاية إذا لم تزاح المواد الناتجة من وسط التفاعل وحتى إذا اخذت المواد الداخلة فى التفاعل بكميات متكافئة فإنها لا تمتص أبدا كلية لتكوين نواتج التفاعل . ومن أمثلة هذه التفاعلات تحلل خامس كلوريد الفوسفور وتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات لتكوين الأسترات .



حالة الاتزان الكيميائى :

مما سبق يتضح أنه فى أى تفاعل عكسى توجد نسبة معينة من كل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة وتختلف هذه النسب بإختلاف درجة حرارة التفاعل وثبات هذه النسب عند درجة حرارة ما لا يعنى توقف التفاعل . فالواقع أن التفاعل يسير فى الإتجاهين المتضادين بسرعة واحدة . ويقال فى هذه الحالة أن التفاعل فى حالة إتزان ، ومن أمثلة الأوساط المتزنة طبيعيا ما يلى :

(١) سائل \rightleftharpoons وسط بخارى مشبع لهذا السائل .

سرعة تبخر السائل تساوى سرعة تكثف بخاره .

(٢) راسب \rightleftharpoons محلول مشبع لهذا الراسب .

وفى هذه الحالة فإن سرعة ذوبان المادة يساوى سرعة ترسيبها من محلولها المشبع .

ومن أمثلة التفاعلات الكيميائية المتزنة ما يلى :



سرعة تفكك جزيئات الماء إلى الهيدروجين والأكسجين عند درجة الحرارة المعينة يساوى سرعة تكوين جزيئات الماء فى هذه الغازات .



سرعة تفكك جزيئات HCl إلى أيونات يساوى سرعة تكوين هذه الجزيئات من أيونات إلى H^+, Cl^- .

سرعة التفاعل الكيميائى ،

تختلف سرعة التفاعل الكيميائى من تفاعل إلى آخر . فهناك تفاعلات تحدث بسرعة فائقة مثل : إنفجار المواد المفرقة والتفاعلات الأيونية كالتعادل والترسيب ، كما أن هناك تفاعلات يستلزم حدوثها وقتا طويلا ومن أمثلتها التفاعلات التى تتم بين المواد العضوية فهى غالبا ما تتطلب عدة ساعات ، بل وهناك تفاعلات تستغرق بضع سنوات مثل صدأ الحديد .

وتقدر سرعة التفاعل بمعدل التغير فى التركيز الجزيئى لأحد المواد المتفاعلة والمعروف أن المواد تتفاعل مع بعضها البعض بنسب ثابتة . وعلى ذلك فإن معدل النقص فى تركيز أحد المواد المتفاعلة يدل أيضا على معدل النقص فى تركيز باقى المواد الداخلة فى التفاعل ، وبالتالي فهو يدل أيضا على سرعة تكوين المواد الناتجة من التفاعل . فإذا كان لدينا تفاعل ما وكان تركيز أحد المواد المتفاعلة عند لحظة معينة هو 1.6 مولر وبعد دقيقة واحدة أصبح

تركيزها 1.4 مولر . فإن هذا يعنى أن تركيز المواد الناتجة من التفاعل قد ازداد بمقدار 0.2 مولر فى الدقيقة . ومن ثم فإن سرعة هذا التفاعل فى ذلك الوقت هى 0.2 مولر / دقيقة .

العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل :

هناك عوامل كثيرة تؤثر فى سرعة التفاعل ومن أهمها طبيعة المواد المتفاعلة وحالتها ، وتأثير العوامل المساعدة ، ودرجة الحرارة وتأثير التركيز . وسنوضح تأثير كل من هذه العوامل فيما يلى :

١ - طبيعة المواد المتفاعلة ،

تتفاعل المواد الأيونية بسرعة كبيرة بينما تتفاعل المواد الجزيئية ببطء وذلك لأن الجزيئات لا بد أن تتفك أو أن يحدث لها بعض التغيرات قبل أن تتفاعل .

٢ - حالة المواد المتفاعلة ،

إذا كانت المواد المتفاعلة من نفس الصنف فإن ذلك يساعد على حدوث التفاعل ، أما إذا كانت مخلوطا من صنفين مثل سائل وصلب أو غاز وصلب ، أو سائلان لا يمتزجان .. إلخ . فإن التفاعل يحدث فقط عند السطح الفاصل بين الصنفين ، ولذلك فإن التقليب يزيد من سرعة التفاعل ، وإذا كان أحد الصنفين مادة صلبة فإن تكسيهه إلى دقائق صغيرة يساعد على حدوث التفاعل بسرعة .

٣ - تأثير العوامل المساعدة ،

هناك مواد تساعد على إنهاء بعض التفاعلات بسرعة . هذه المواد قد لا تدخل فى التفاعل ، وقد تدخل فى أحد مراحلها لكنها فى كل الأحوال تبقى فى نهاية التفاعل على صورتها الأصلية ، أى دون يتغير تركيبها الكيميائى . وتعرف هذه المواد بالحافزة أو العوامل المساعدة .

٤ - تأثير درجة الحرارة :

من الحقائق المعروفة أن جميع التفاعلات تقريبا تزداد سرعتها بإزدياد درجة الحرارة ، ويمكن أن يقال بوجه عام أن زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر درجات يضاعف من سرعة التفاعل أو يزيد ثلاث أمثال السرعة الأصلية تقريبا ، ويرجع إزدياد السرعة بزيادة درجة الحرارة إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات مما يزيد من إحتمال تصادمها مع بعضها ويترتب على ذلك زيادة سرعة التفاعل .

٥ - تأثير التركيز - قانون فعل الكتلة ، The Law of mass action

زيادة التركيز معناه زيادة عدد الجسيمات الموجودة في وحدة الحجم وعلى ذلك فإن زيادة التركيز تزيد من عدد الصدمات التي يمكن أن تحدث بين جسيمات المواد المتفاعلة وتبعاً لذلك تزداد سرعة التفاعل .

ولقد أثبت العاملان فاج وجولد برج في 1867 صحة هذا الإستنتاج عمليا ووضعوا قانون فعل الكتلة الذي ينص :

« عند ثبوت درجة الحرارة تناسب سرعة تفاعل كيميائي تناسباً طردياً مع حاصل ضرب التراكيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة - كل مرفوع إلى أس يساوي عدد الجزيئات أو الأيونات الموضح في معادلة التفاعل» .

تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات العكسية :

يمكن أن نصف حالة الإلتزان الكيميائي للتفاعلات العكسية بصيغة رياضية وذلك بتطبيق قانون فعل الكتلة على هذه التفاعلات وهي في حالة الإلتزان ولنأخذ التفاعل الآتي :



حيث A, B هي المواد الداخلة في التفاعل الطردى و C, D المواد الناتجة من هذا التفاعل والعكس بالنسبة للتفاعل المضاد .

فى أى لحظة أثناء التفاعل فإن سرعة التفاعل الطردى تتناسب طردياً مع تركيز كل من B, A . وبالمثل سرعة التفاعل المضاد V_2 تتناسب طردياً مع تركيز كل من D, C أى أن :

$$V_1 = k_1 [A] [B]$$

$$V_2 = k_2 [C] [D]$$

حيث k_1, k_2 ثابتى السرعة للتفاعل الطردى والعكسى على الترتيب . وعند الوصول إلى حالة الإتزان تتساوى سرعة كل من التفاعلين أى أن :

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

$$\therefore [C] [D] / [A] [B] = k_1 / k_2$$

ويما أن كل من k_1, k_2 مقدار ثابت فإن النسبة بينهما تكون أيضاً مقدارا ثابتا ترمز له بالرمز K أى أن :

$$[C] [D] / [A] [B] = K$$

حيث [A], [B], [C], [D] تمثل تركيزات المواد المتفاعلة عندما يكون التفاعل فى حالة إتزان . ويعرف K بثابت الإتزان .

ويمكن وضع المعادلة الأخيرة فى صورة عامة . فإذا كان لدينا التفاعل :



بحيث يعبر عن سرعة التفاعل الطردى V_1 كما يلى : $V_1 = k_1 [A]^m \cdot [B]^n$

ويعبر عن سرعة التفاعل العكسى V_2 كما يلى : $V_2 = k_2 [C]^p \cdot [D]^q$

وعند حالة الإتزان يكون $V_2 = V_1$ ومنها :

$$k_1 [A]^m \cdot [B]^n = k_2 [C]^p \cdot [D]^q$$

$$k_1 / k_2 = [C]^p \cdot [D]^q / [A]^m \cdot [B]^n = K$$

أى أن حاصل ضرب الكتل الفعالة للمواد الناتجة مقسوما على حاصل ضرب الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة يساوى مقدار ثابت عند درجة حرارة ما .

ويمكن التعبير عن «الكتلة الفعالة» لمادة ما بإحدى الطريقتين التاليتين .

(أ) **درجة التركيز الجزيئية** (عدد الجزيئات الجرامية فى اللتر) مرفوعة إلى أس مساو لعدد

الجزيئات الجرامية الذى يظهر فى معادلة التفاعل وفى هذه الحالة يرمز لثابت الإتزان بالرمز K

(ب) **الضغط الجزيئى** (فى حالة الغازات) مرفوعا إلى أس مساو لعدد الجزيئات الجرامية

الذى يظهر فى معادلة التفاعل وفى هذه الحالة يرمز لثابت الإتزان بالرمز K_p .

العلاقة بين K_p و K_c : The relation between K_p and K_c

من المعلوم أن درجة التركيز الجزيئية C عدد الجزيئات الجرامية فى اللتر أى أن :

$$C = n/V$$

حيث $W/M = n$ عدد الجزيئات الجرامية و V الحجم باللتر .

$$PV = nRT$$

$$\therefore P = \frac{n}{V} RT = CRT$$

$$\therefore C = \frac{P}{RT}$$

وبالتعويض عن التركيز بهذه القيمة فى المعادلة (١) نجد أن :

$$K_C = \frac{\left(\frac{P_C}{R}\right)^p \left(\frac{P_D}{RT}\right)^q}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^m \left(\frac{P_B}{RT}\right)^n}$$

$$\therefore K_C = \left(\frac{1}{RT}\right)^{(p+q) - (m+n)} \times \frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^m \cdot P_B^n}$$

ومنها نجد أن :

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

حيث أن $(p + q) - (m + n)$ تمثل بالتغير في عدد الجزيئات في التفاعل ويعبر عنها بالرمز Δn .

وعند تساوى عدد الجزيئات الجرامية للمواد الناتجة والمواد المتفاعل فإن : $K_P = K_C$.

حالات الاتزان الكيميائي :

يمكن أن نميز بين ثلاث حالات للإتزان الكيميائي وهي :

(أ) الإتزان المتجانس :

ويختص هذا النوع بالتفاعلات التي تتم في وسط متجانس حيث تكون جميع المواد المتفاعلة من نفس الصنف ومن أمثلة الإتزان المتجانس في الحالة الغازية ما يلي :

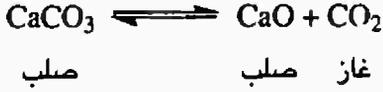


ومن أمثلة الإتزان المتجانس في الحالة السائلة تفاعل الكحول مع حمض الخليك :



(ب) الاتزان غير المتجانس :

ويتص هذا النوع بالتفاعلات غير المتجانسة حيث لا تكون جميع المواد المتفاعلة من نفس الصنف فقد يكون بعضها صلبا والبعض الآخر سائلا أو غازيا ومن أمثلة ذلك :



(ج) الاتزان في المحاليل الإلكتروليتية :

ويشمل هذا النوع تأين الأحماض والقواعد والتفاعلات الأيونية ومن أمثلتها :



العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي :

قاعدة لوشاتيليه ، Le Chtaeller's Principle

تتأثر حالة الإتزان في تفاعل كيميائي بعدة عوامل أهمها الضغط ودرجة الحرارة ودرجة التركيز ، ويمكن معرفة تأثير هذه العوامل من القاعدة التي وضعها لوشاتيليه وتنص على أنه «إذا أثر مؤثر ما على تفاعل كيميائي في حالة إتزان فإن التفاعل يغير من إتجاهه بحيث يصاد فعل هذا المؤثر» .

وفيما يلي نوضح تأثير كل عامل على حده :

١ - تأثير الضغط :

يمكن التمثيل لذلك بتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لتكوين غاز النشادر حيث يمكن القول بأن زيادة الضغط يؤدي إلى زيادة النسبة المئوية للنشادر في وسط التفاعل . ولننظر ذلك عند تغير عدد الجزيئات في المخلوط الغازي .

انقاص العدد الكلي للجزيئات في الوسط المتزن
 زيادة الضغط الخارجى

انقاص العدد الكلي للجزيئات في الوسط المتزن
 زيادة الضغط الخارجى

فزيادة الضغط تعمل على تكوين غاز النشادر من النيتروجين والهيدروجين بينما نقص الضغط يعمل على تحلل غاز النشادر إلى النيتروجين والهيدروجين كذلك يزداد تحلل رابع أكسيد النيتروجين إلى ثاني أكسيد النيتروجين كلما قل الضغط كما يتضح من المعادلة .



أما التفاعلات التي يتساوى فيها عدد الجزيئات في جانبي المعادلة فلا تتأثر حالة الإتزان فيها بالضغط .

٢ - تأثير درجة الحرارة :

حسب قاعدة لوشاتيليه تعمل زيادة درجة الحرارة على أن يتجه التفاعل نحو الجهة التي تمتص فيها الحرارة أى أنها تعمل على حدوث التفاعل الماص للحرارة كما أن نقص درجة الحرارة تعمل على أن يتجه التفاعل نحو الجهة التي تنطلق فيها الحرارة فمثلا عند تكون

تفاعل طارد للحرارة
تبريد



تفاعل ماص للحرارة
تسخين

النشادر من عناصره حسب المعادلة .

زيادة درجة الحرارة تعمل على تحليل النشادر كما أن نقص درجة الحرارة يعمل على تكوين النشادر من عناصرها .

٢- تأثير درجة التركيز:

(أ) زيادة تركيز إحدى المواد المتفاعلة يزيح الإتزان إلى اليمين (يقوى من التفاعل الطردى) وزيادة تركيز إحدى نواتج التفاعل يزيح الإتزان إلى اليسار (يقوى من لتفاعل العكسى) .

(ب) نقص تركيز إحدى المواد الداخلة فى التفاعل يزيح الإتزان إلى اليسار ، أما نقص تركيز إحدى المواد الناتجة من التفاعل فيزيح الإتزان إلى اليمين .

تطبيقات قانون فعل الكتلة فى الاتزان الكيمىائى :

(١) - التفاعلات التى تتم دون تغير فى عدد الجزيئات :

إتحاد اليود بالهيدروجين :



$$a \quad b \quad 0$$

بداية التفاعل

$$a - x \quad b - x \quad 2x$$

عدد الجزيئات عند الإتزان

$$\frac{a - x}{V} \quad \frac{b - x}{V} \quad \frac{2x}{V}$$

درجات التركيز الجزيئية عند الإتزان

وبما أن عدد جزيئات المواد الداخلة في التفاعل يساوي عدد جزيئات الناتجة أي لم يحدث

$$K_p = K_c = n \text{ = صفر ومنها}$$

بتطبيق قانون فعل الكتلة يمكن حساب كل من $K_p = K_c$

لحساب ثابت الاتزان للتركيز K_c :

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

حيث

$$[HI]^2 = \left(\frac{2x}{V}\right)^2, [I_2] = \frac{b-x}{V}, [H_2] = \frac{a-x}{V}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{b-x}{V}\right)\left(\frac{a-x}{V}\right)}$$

$$K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

لحساب ثابت الاتزان للضغط K_p :

حيث P_{HI}, P_{I_2}, P_{H_2} هي الضغوط الجزئية لكل من يوديد الهيدروجين واليود والهيدروجين

على الترتيب ويمكن حساب قيمتها من القانون :

الضغط الجزئي = الكسر الجزئي × الضغط الكلي .

أي أن :

$$P_{HI} = \frac{2x}{(a+x)} \cdot P, P_{H_2} = \frac{a-x}{(a+x)} \cdot P, P_{I_2} = \frac{b-x}{(a+x)} \cdot P$$

بالتعويض عن قيم كل من P_{HI}, P_{I_2}, P_{H_2} في المعادلة يمكن إيجاد قيمة K_p .

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{a+x}\right)^2 \cdot P^2}{\left(\frac{a-x}{a+x}\right)\left(\frac{b-x}{a+x}\right) P^2}$$

$$K_p = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

أى أن $K_p = K_c$ كما أن تغير الحجم والضغط لا يؤثر على حالة الإتزان .

(أ) التفكك الحرارى لرابع أكسيد النيتروجين :



إذا بدأنا بجزء جرامى من رابع أكسيد النيتروجين فى جم فقط (V) لترا وكان التفكك منه فى حالة الإتزان هو (x) جزيد جرامى فإنه يتكون (2x) جزىء جرامى من ثانى أكسيد النيتروجين ويبقى (1 - x) جزيد جرامى من رابع أكسيد النيتروجين ، وبذلك تكون درجات التركيز الجزئية والكتل الفعالة كما يلى :

$$N_2O_4 = \frac{1-x}{V} \quad 2NO_2 = \frac{2x}{V}$$



1	0	بداية التفاعل
1 - x	2x	عدد الجزيئات الجرامية عند التركيز
$\frac{1-x}{V}$	$\frac{2x}{V}$	درجات التركيز الجزئية عند الإتزان

وبما أن عدد جزيئات المواد الداخلة فى التفاعل لا يساوى عدد جزيئات المواد الناتجة $n = 1$ ومنها $K_p \neq K_c$.

بتطبيق قانون فعل الكتلة يمكن حساب كل من K_c وكذلك K_p

لحساب ثابت الاتزان الكيميائي للتركيز K_c

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V}} = \frac{4x^2}{(1-x)V}$$

يتضح من المعادلة السابقة أن K_c تعتمد على الحجم (V) وعلى ذلك فهي تعتمد على الضغط الكلي . وواضح أنه كلما زادت قيمة (V) يجب أن تزيد أيضاً قيمة (x) حتى تبقى K_c ثابتة . أى أن زيادة الحجم أو نقص الضغط كما يتضح من حساب K_c تعمل على تحلل رابع أكسيد النيتروجين كما أن زيادة الضغط تعمل على اتحاد جزيئات ثاني أكسيد النيتروجين لتكوين رابع أكسيد النيتروجين .

لحساب ثابت الاتزان الكيميائي للضغط K_p :

فإذا كان الضغط الكلي للمخلوط P فإن الضغوط الجزئية تكون كما يلي :

$$\therefore K_p = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2 \cdot P^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right) \cdot P} = \frac{4x^2}{(1-x)} \cdot P$$

ثانياً ، التفاعلات المتجانسة هي الحالة السائلة :

يعتبر تكوين الإسترات العضوية من أفضل الأمثلة للإتزان المتجانس بالمحاليل مثل تفاعل الكحول الإيثيلي مع حمض الخليك لتكوين خلات الإيثيل والماء .



a	b	0	0	بداية التفاعل
a - x	b - x	x	x	عدد الجرامات الجزئية عند الإتزان
$\frac{a-x}{V}$	$\frac{b-x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$	درجات التركيز الجزئية عند الإتزان

$$\therefore K_c = \frac{\left(\frac{X}{V}\right)\left(\frac{X}{V}\right)}{\left(\frac{a-X}{V}\right)\left(\frac{b-X}{V}\right)} = \frac{X^2}{(a-x)(b-x)}$$

ثالثاً، الإتزان في التفاعلات غير المتجانسة،

في التفاعلات غير المتجانسة توجد المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة في حالات مختلفة فقد يكون بعضها غازيا والبعض الآخر سائلا أو صلبا ، والكثير من هذه التفاعلات عكسي ، فمثلا تتحلل كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون . كما في المعادلة :



حيث (s) ترمز إلى الحالة الصلبة ، وترمز (g) إلى الحالة الغازية ولا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة إلا في التفاعلات المتجانسة إلا أنه يمكن أن يطبق في التفاعلات الغير متجانسة إذا افترضنا أنها تحدث بين المواد وهي على حالة واحدة ، ففي التفاعل السابق يمكن إعتبار التفاعل متجانسا إذا وجدت كل من كربونات الكالسيوم وأكسد الكالسيوم في الحالة البخارية وفي هذه الحالة يمكن التعبير عن ثابت الإتزان K_p كما يلي :

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

وحيث أنه في هذه الحالة يكون الضغط الجزئي لكل من CaO ، CaCO_3 مساويا لضغط البخار عند درجة الحرارة التي يحدث فيها التفاعل . وحيث أن هذا الضغط يبقى ثابتا طالما كان البخار في حالة إتزان مع المادة الصلبة فإن قيمة كل من P_{CaO} و P_{CaCO_3} تبقى ثابتة وإذن :

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

أي أن التفاعل يكون في حالة إتزان عند درجة حرارة ما عندما يكون الضغط الجزئي لنواتج أكسيد الكربون ثابتا .

أمثلة محلولة

مثال (١) ،

في التفاعل : $A + 2B \rightleftharpoons C$ ، كانت تركيزات المواد المتفاعلة والناجمة عند حالة الاتزان هي $[A] = 0.6$ مول / لتر ، $[B] = 1.2$ مول / لتر ، $[C] = 2.16$ مول / لتر . فأحسب أولا : ثابت الاتزان ثانيا : التركيزات الإبتدائية للمواد المتفاعلة .

الحل

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2} = \frac{2.16}{0.6 \times (1.2)^2} = 2.5 \quad \text{أولا :}$$

ثانيا : نلاحظ من معادلة التفاعل أنه يلزم جزئ من المادة A ليتفاعل مع جزئان من المادة B ليتكون جزئ من المادة C . وهكذا فإنه عندما يتكون 2.16 مول من المادة C . فإن هذا يعنى أن 2.16 مول من المادة A قد تفاعلت مع $(2 \times 2.16) = 4.23$ مول من المادة B وبذلك تكون التركيزات الإبتدائية هي $[A] = 2.16 + 0.6 = 2.76$ مول / لتر ، $[B] = 5.52$ مول / لتر .

مثال (٢) ،

تفاعل 8 مول من ثاني أكسيد الكبريت مع 4 مول من الأوكسجين في إناء مغلق عند درجة حرارة ثابتة ليتكون ثالث أكسيد الكبريت حسب المعادلة الآتية :



فإذا كان الضغط الكلى للغازات المتفاعلة عند بداية التفاعل يساوى 3 جو . إحسب الضغوط الجزيئية لمكونات الخليط عند الاتزان إذا تبقى % 20 من كمية غاز ثاني أكسيد الكبريت المتفاعلة .

الحل

حيث أنه قد تبقى % 20 من كمية ثاني أكسيد الكبريت عند الإتزان فهذا يعنى :

$$\text{أولا عدد الجرامات الجزيئية الغير متفاعلة منه} = \frac{8 \times 20}{100} = 1.6 \text{ مول .}$$

ثانيا : عدد الجرامات الجزيئية المتفاعلة = 8 - 1.6 = 6.4 مول .

وحسب معادلة التفاعل فإن جزيئين من ثاني أكسيد الكبريت تتفاعل مع جزيئ من غاز الأوكسجين لتنتج جزيئان من ثالث أكسيد الكبريت وبالتالي فإنه عندما يتفاعل 6.4 مول من ثاني أكسيد الكبريت تتفاعل 3.2 مول من الأوكسجين ويتكون 6.4 مول من ثالث أكسيد الكبريت . وهكذا فإنه عند الإتزان تكون تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة كما يلي :

$$\text{مول } [O_2] = 4 - 3.2 = 0.8 \text{ ، مول } [SO_2] = 1.6$$

$$\text{مول } [SO_3] = 6.4$$

وحيث أن الضغط الكلى يتناسب مع عدد الجرامات الجزيئية الكلية للمخلوط عند ثبوت درجة الحرارة والحجم فإن الضغط الكلى للمخلوط يمكن حسابه من المعادلة

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{N_1}{N_2} \quad \therefore \frac{3}{P_2} = \frac{4 + 8}{1.6 + 6.4 + 0.8}$$

ومن هنا نجد أن الضغط الكلى للمخلوط عند الإتزان $P_2 = 2.2$ جو وتكون الضغوط الجزيئية

لمكونات المخلوط تبعا لقانون دالتون كما يلي :

$$P_{SO_2} = 2.2 \times \frac{1.6}{8.8} = 0.4 \quad \text{جو}$$

$$P_{O_2} = 2.2 \times \frac{0.8}{8.8} = 0.2 \quad \text{جو}$$

$$P_{SO_3} = 2.2 \times \frac{6.4}{8.8} = 1.6 \quad \text{جو}$$

مثال (٢) :

عند درجة حرار 850°م كان ثابت الإتزان K_C للتفاعل التالي :



يساوى واحد . فإذا كانت التركيزات الابتدائية للمواد المتفاعلة علي النحو التالي : $0.8 = [\text{H}_2]$ مول / لتر ، $0.2 = [\text{CO}_2]$ مول / لتر . إحسب تركيزات مكونات المخلوط الغازي عند حالة الإتزان .

الحل

نفرض أن x جرام جزىء / لتر من ثاني أكسيد الكربون قد تفاعلت حتى لحظة الإتزان . وطبقا لمعادلة التفاعل فإنه لابد أن يتفاعل أيضا x جرام جزىء لتر من غاز الهيدروجين لينتكون x جرام جزىء من كل من بخار الماء وأول أكسيد الكربون وتصبح تركيزات مكونات المخلوط الغازي عند لحظة الإتزان كما يلي : مول / لتر $[\text{H}_2] = 0.8 - x$ و مول / لتر $[\text{CO}_2] = 0.2 - x$ ، مول / لتر $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = x$ ، وبالتعويض فى معادلة الإتزان الكيميائي

$$K_c = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{N}_2] [\text{CO}_2]}$$

نجد أن

$$1 = \frac{x^2}{(0.2 - x)(0.8 - x)}$$

ومن هنا نجد أن $x = 0.16$ مول / لتر وتصبح تركيزات مكونات المخلوط الغازي عند لحظة الإتزان على النحو التالي :

$$[H_2] = 0.8 - 0.16 = 0.64 \quad \text{مول / لتر}$$

$$[CO_2] = 0.2 - 0.16 = 0.04 \quad \text{مول / لتر}$$

$$[CO] = [H_2O] = 0.16 \quad \text{مول / لتر}$$

مثال (٤) :

عند تسخين يوديد الهيدروجين فإنه يتحلل كما يلي :



فإذا كان ثابت الإتزان الكيميائي للتفاعل K_c يساوى $\frac{1}{64}$. إحسب نسبة يوديد الهيدروجين المتفكك عند لحظة الإتزان .

الحل

نفرض أن التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين يساوى ٢ مول / لتر ومن معادلة التفاعل يتضح أنه عندما يتفاعل x مول / لتر من يوديد الهيدروجين يتكون $\frac{x}{2}$ مول / لتر من كل من اليود والهيدروجين وبالتعويض فى معادلة الإتزان الكيميائي كما يلي :

$$K_c = \frac{[I_2] [H_2]}{[HI]^2}$$

نجد أن

$$\frac{1}{64} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(2-x)^2}$$

ومن هنا نجد أن

$$\frac{1}{8} = \frac{x}{2(2-x)}$$

$$x = 0.4 \quad \text{مول / لتر}$$

ويحل المعادلة فإن

أى أنه عند لحظة الإتزان تحلل 0.4 مول / لتر من يوديد الهيدروجين وتصبح النسبة المئوية

$$\text{للتحلل} = \frac{10 \times 0.4}{2} = 20\%$$

مثال (5) :

عند تسخين مخلوط من أول أكسيد الكربون والكلور فى إناء مغلق يتكون غاز الفوسجين ونحصل على حالة الإتزان الكيميائي التي يعبر عنها بالمعادلة :



وضح كيف تتغير سرعة كل من التفاعل الطردى والعكس ، إذا نقص حجم المخلوط الغازى بحيث يتضاعف الضغط بفرض ثبوت درجة الحرارة . وهل يؤدي هذا التغير إلى إزاحة الإتزان .

الحل

نفرض أن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة عند الإتزان تكون على النحو التالي :

$$[\text{CO}] = a , [\text{Cl}_2] = b , [\text{COCl}_2] = c$$

وبذلك تكون سرعة التفاعل الطردى هي :

$$V_f = k_f \cdot a \cdot b \dots\dots\dots (1)$$

وتكون سرعة التفاعل العكسى

$$V_R = k_R \cdot C \dots\dots\dots (2)$$

فإذا إنقص حجم المخلوط الغازى إلى النصف (لكى يزداد الضغط إلى الضعف) فإن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة تزداد إلى الضعف وتصبح سرعتا التفاعل الطردى والعكسى كما يلى :

$$V_f = k_f \cdot 2a \cdot 2b \dots\dots\dots (3)$$

$$V_R = k_R \cdot 2C \dots\dots\dots (4)$$

يتضح من المعادلة (1) ، (3) أن :

$$\frac{V_f}{V_f} = \frac{k_f \cdot a \cdot b}{k_f \cdot 2a \cdot 2b} = 4$$

أى أن سرعة التفاعل الطردى قد زادت أربع مرات .

بينما يتضح من المعادلة (2) ، (4) أن :

$$\frac{V_R}{V_R} = \frac{k_R \cdot 2C}{k_R \cdot C} = 2$$

أى أن سرعة التفاعل العكسى قد زادت إلى الضعف وبهذا فإن الإتزان يختل نظراً لإاحته

فى إتجاه التفاعل الأسرع أى فى إتجاه تكوين غاز الفوسجين .

الأسئلة

- ١ - ماذا يعنى بحالة الإتزان الكيميائي ؟ وكيف نعبر عن ذلك رياضياً ؟
- ٢ - اشتق العلاقة بين ثابتى الإتزان K_p ، K_c فى التفاعلات الغازية العكسية المتزنة ؟
- ٢ - وضح كيف يمكن التعبير رياضياً عن تأثير تغير كل من التركيز والضغط على إتزان التفاعلات العكسية الآتية :



- ٤ - اشرح مع ذكر الأمثلة - العوامل التى تؤثر على التفاعلات الكيميائية العكسية المتزنة ؟
- ٥ - اشرح قاعدة لوشاتلييه مبيناً كيف يمكن الإستفادة منها صناعياً ؟
- ٦ - «يؤثر تغير كل من التركيز والضغط ودرجة الحرارة على إتزان التفاعلات العكسية»
اشرح هذه العبارة موضحاً إجابتك بالأمثلة ؟