

الإنزان Equilibrium

رأينا في الفصل الثاني أن العملية، سواء "ستحصل" أم لا، فإنها محكومة بالقانون الثاني للديناميكا الحرارية. مايقوله هذا القانون هو أن العملية ستكون تلقائية - بمعنى، تحدث من تلقاء نفسها بدون تدخل مستمر منا - إذا صاحبها زيادة في إنتروبي الكون (القسم ٢،٢، صفحة ١٥). رأينا أيضاً، أن طريقة مطابقة تماماً لتطبيق القانون الثاني هي التعبير بمصطلحات طاقة جيبس (القسم ٢،٧، صفحة ٣٤)؛ باستخدام هذا، فإن العملية التلقائية هي التي تتناقص فيها طاقة جيبس.

باستخدام أي من هذه المعايير، أمكننا تفسير لماذا يتجمد الماء عند 0°C ، ولكن ليس عند $+0^{\circ}\text{C}$ ؛ لأنه عند درجة حرارة أقل فقط، فإن تحول الماء إلى ثلج يكون مصحوباً بزيادة في إنتروبي الكون أو، بشكل مكافئ، نقصان في طاقة جيبس.

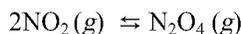
تطبيق نفس الأفكار على التفاعلات الكيميائية بالغ الدقة، حيث نحتاج لتفسير ما الذي يحدد موقع الاتزان *position of equilibrium*، وهي الفكرة التي قدمت في الصفحة ٠٠٠ وتوضحت في (الشكل رقم ٢،١). تذهب بعض التفاعلات بالكامل تقريباً إلى النواتج؛ لذا فإن موقع الاتزان يقع كثيراً نحو النواتج؛ ويذهب بعضها الآخر بصعوبة نحو النواتج؛ ولذلك فإن موقع الاتزان يقع نحو المتفاعلات. وبعض التفاعلات

تحقق الاتزان بوجود كميات كبيرة من المتفاعلات والنواتج. ستكون مهمتنا في هذا الفصل هي استنباط ما الذي يحدد موقع الاتزان هذا.

(٨, ١) الاقتراب من الإتزان

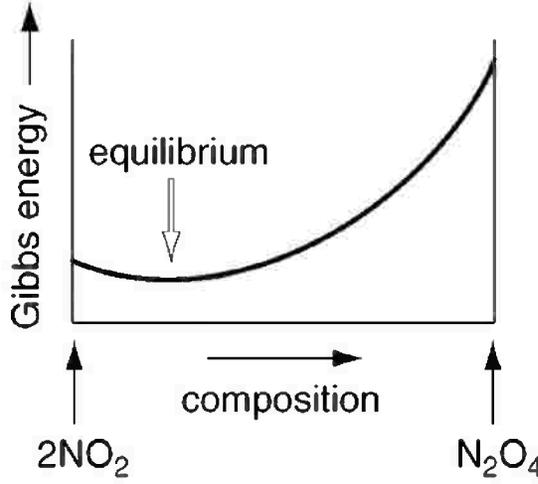
The Approach to Equilibrium

ناقشنا في الصفحة ٠٠٠ الاتزان بين NO_2 و N_2O_4 :



وأشرنا إلى أنه يمكن للتفاعل أن يصل إلى موقع الاتزان (عندما تتوفر كميات كبيرة من المتفاعلات والنواتج) سواء كانت البداية مع متفاعلات نقية (NO_2) أو نواتج نقية (N_2O_4). ماذا يعني هذا ؟ ، أنه سواء بالانتقال من نواتج نقية أو متفاعلات نقية ، إلى موقع الاتزان فإن طاقة جيبس يجب أن تتناقص. بعبارة أخرى ، لمزيج متوازن من المتفاعلات والنواتج ، طاقة جيبس أقل من المتفاعلات النقية أو النواتج النقية.

ما هو موضح في (الشكل رقم ٨, ١)، هو رسم بياني لطاقة جيبس لمزيج من المتفاعلات والنواتج (هنا NO_2 و N_2O_4) كدالة على المكونات. تدل المتفاعلات النقية على عدم حدوث تفاعل ، ولذلك تظهر على اليسار ؛ وتدل النواتج النقية على إكمال التفاعل ؛ ولذلك تظهر على اليمين. نرى من الرسم أن طاقة جيبس تصل إلى النهاية الصغرى في نقطة متوسطة بين المتفاعلات النقية والنواتج النقية ؛ وتدل هذه النهاية الصغرى على موقع الاتزان.

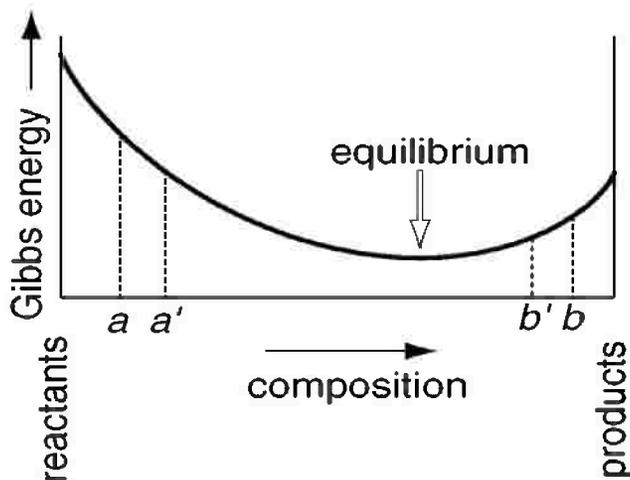


الشكل رقم (٨,١). رسم بياني لطاقة جيبس لمزيج التفاعل كدالة لمكوناته لشايفي dimerization ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2). تمثل الجهة اليسرى للرسم المتفاعلات النقية، وتمثل الجهة اليمنى النواتج. تدل النهاية الصغرى من طاقة جيبس على موقع الاتزان، والتي يمكن أن تقترب إما من المتفاعلات وإما من النواتج.

لا يهم، إن كنا سنبدأ بالمتفاعلات النقية أو النواتج النقية، أو مزيج من الاثنين. تنخفض طاقة جيبس كلما اقتربنا من الاتزان. على سبيل المثال، في (الشكل رقم ٨,٢)، نبدأ بالمكون a ، متحركين إلى a' مصحوباً بنقصان في طاقة جيبس. لذا؛ فإن التغير من a إلى a' هو عملية تلقائية والتي تأخذنا إلى موقع الاتزان بواسطة زيادة كمية النواتج. بدءاً من b وانتقالاً إلى b' ، هو أيضاً مصحوب بنقصان طاقة جيبس؛ ولذا سيكون تلقائياً؛ كما هو حال التغير من a إلى a' ، فإن التغير من b إلى b' يأخذنا أيضاً إلى موقع الاتزان، ولكن هذه المرة، بنقصان كمية النواتج.

لذا؛ فإن شكل الرسم يزيح المكونات باتجاه القيمة الأدنى لطاقة جيبس، والتي هي موقع الاتزان. أي تغيير، من هذه النقطة، سيتضمن زيادة في طاقة جيبس، والذي

لا يسمح به. لذا؛ بمجرد وصول المكونات إلى قيمة الاتزان، فلن تتغير. مهمتنا هي محاولة فهم لماذا للرسم البياني لطاقة جيبس، كدالة للمكونات، له هذا الشكل الموضح في (الشكل رقم ٨،٢)؟ وأيضاً، لتحديد العوامل التي تؤثر على موقع النهاية الصغرى لطاقة جيبس.



الشكل رقم (٨،٢). بدءاً من النقطة a ، ستنخفض طاقة جيبس إذا انتقلنا إلى النقطة a' ؛ مثل هذا التغيير سيكون تلقائياً، وسأخذنا ناحية موقع الاتزان بواسطة زيادة كمية النواتج. وعلى العكس، من النقطة b ، الاتجاه الذي يتضمن انخفاض طاقة جيبس هو ناحية النقطة b' ؛ بسبب هذا التغيير التلقائي، فإن كمية النواتج ستنخفض. بدءاً من a أو b ، فإن اتجاه التغيير التلقائي سيكون ناحية موقع الاتزان، عندها تكون طاقة جيبس في حدها الأدنى.

(٨،٢) الاتزان بين جسيمين

The Equilibrium Between Two Species

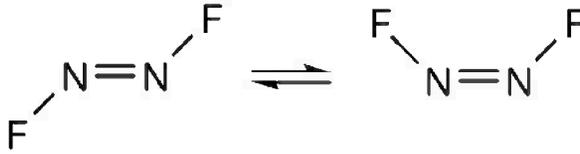
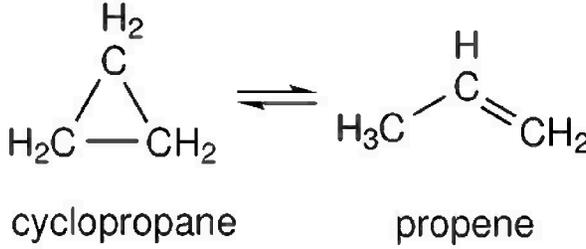
النوع الأبسط للاتزان، والتي يمكن أخذه بعين الاعتبار هو عندما يكون هناك

متفاعل واحد فقط (A) ونواتج واحد (B):



الاتزان بين المماكبات isomers (الموضحة في الشكل رقم ٨,٣) هو مثال على هذا النوع من التفاعلات.

دعونا نتخيل أن كلاً من A و B غازان ، وأننا سنبدأ بمول واحد من A النقي المحفوظ في حاوية ضغطها بار واحد (البار يساوي ١٠ نيوتن م^{-٢} ، قريبة جداً من ضغط جوي واحد). سوف يصل التفاعل إلى الاتزان بتحول بعض من A إلى B ؛ لذا يمكننا تحديد إلى أي مدى قد حدث هذا ، ببساطة بمعرفة النسبة المئوية لـ B في المزيج. بما أن التفاعل لا يتضمن تغييراً في عدد المولات ، فإن الضغط لا يتغير، حيث A و B يتبادلان التحول.



شكل رقم ٨,٣ نماذج من الاتزان تتضمن جسيمين كيميائيين فقط، حيث هما متماكبان.

يوضح (الشكل رقم ٨,٤) كيف تتغير طاقة جيبس مع النسبة المئوية لـ B في المزيج. لدينا في الجهة اليسرى A نقي ، ولذلك بما أن هناك مولاً واحداً من A ، فإن طاقة جيبس هي طاقة جيبس المولية لـ A النقي، $G_m(A)$. ولدينا على الجهة اليمنى B نقي ،

ولذلك فإن طاقة جيبس هي مجرد طاقة جيبس المولية لـ B النقي، $G_m(B)$. لعمل الرسم البياني، اخترنا اعتباطاً أن يكون $G_m(B)$ أقل من $G_m(A)$. المهمة الآن هي محاولة تفسير لماذا للمنحنى هذا الشكل؟، وبالتحديد لماذا تظهر النهاية الصغرى؟

لنفرض أننا بدأنا بـ A النقي، ثم سمحنا لكمية صغيرة جداً منه لتتحول إلى B؛ نتيجة لذلك، سيكون هناك تغير طفيف في الإنثالبي والإنتروبي. سوف نركز على التغير في الإنتروبي والذي يمكن أن نعتبره بسبب مساهمتين.

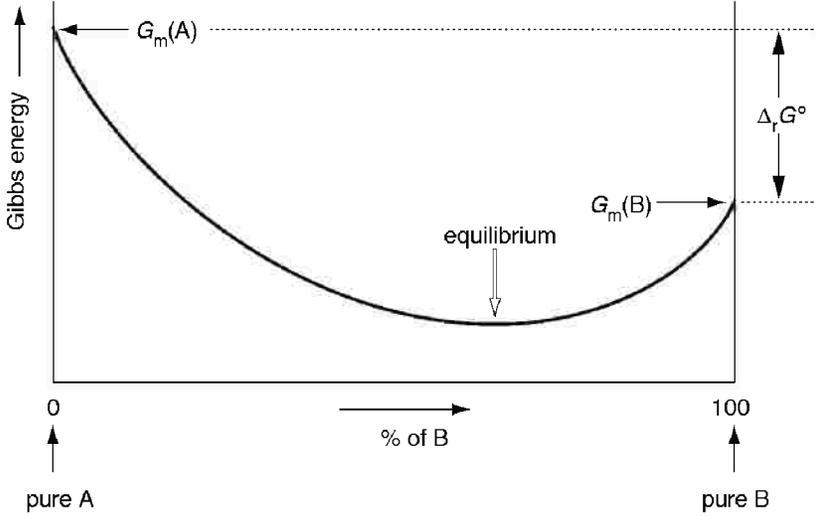
تأتي المساهمة الأولى من حقيقة أننا حولنا بعض من A إلى B. ونظراً لذلك، فإن من المرجح أن المادتين لهما إنتروبي مولي مختلف، حتماً سيؤدي تحول بعض من A إلى B لتغير في الإنتروبي.

وتأتي المساهمة الثانية من مزج هذه الكمية الصغيرة من B مع معظم A. حتى الآن، لم نناقش إنتروبي المزج هذا، تستطيعون ملاحظة أن تحول كمية من A إلى كمية صغيرة من B ممزوجة مع A، سيؤدي بالتأكيد إلى زيادة في الإنتروبي، على أساس أن المزيج أكثر "عشوائية" من A النقي. لذلك؛ نتوقع أن تُنتج هذه المساهمة الثانية دائماً زيادة في الإنتروبي.

يمكن للمساهمة الأولى أن تؤدي لزيادة أو نقصان في الإنتروبي، ولكننا ندعي أن الإنتروبي يزداد بسبب المساهمة الثانية - بسبب المزج - سوف تكون المهيمنة دائماً، حيث أن هناك زيادة كبيرة في العشوائية (وهي كذلك في الإنتروبي) عند الانتقال من A إلى مزيج به كمية صغيرة من B.

بما أن ΔG تُعرف بأنها $(\Delta H - T\Delta S)$ (صفحة ٣٦)، فيترتب على ذلك أن هذه الزيادة في الإنتروبي تؤدي إلى نقصان في طاقة جيبس. لذلك؛ عندما نبدأ من الجهة اليسرى للرسم في (الشكل رقم ٨.٤)، نتوقع انخفاض طاقة جيبس. بالمثل، عندما نبدأ

من الجهة اليمنى للرسم، فإننا نستعمل نفس المنطق لنُدعي أن وجود كمية صغيرة من A ممزجة مع معظم كمية B، سيؤدي إلى زيادة في الإنتروبي وبالتالي نقصان في طاقة جيبس.



الشكل رقم (٤، ٨). رسم بياني يوضح كيفية تغير طاقة جيبس للإتزان بين A و B وبين المكونات، والتي يمكن تحديدها، في هذه الحالة، بواسطة النسبة المئوية لـ B. بدون سبب، جعلنا طاقة جيبس المولية لـ B أقل من تلك التي لـ A.

والآن، بوجود قناعة لدينا بأن طاقة جيبس ستخفص عندما نبدأ من أى جهة للرسم، نحتاج الآن لمعرفة ماذا يحصل في المنتصف. حجة بسيطة، هو ملاحظة أنه كلما انخفضت طاقة جيبس، عندما نبدأ من اليسار لليمين، وحتى يلتحم المنحنى، يجب أن تكون هناك نهاية صغرى في مكان ما بين النقطتين.

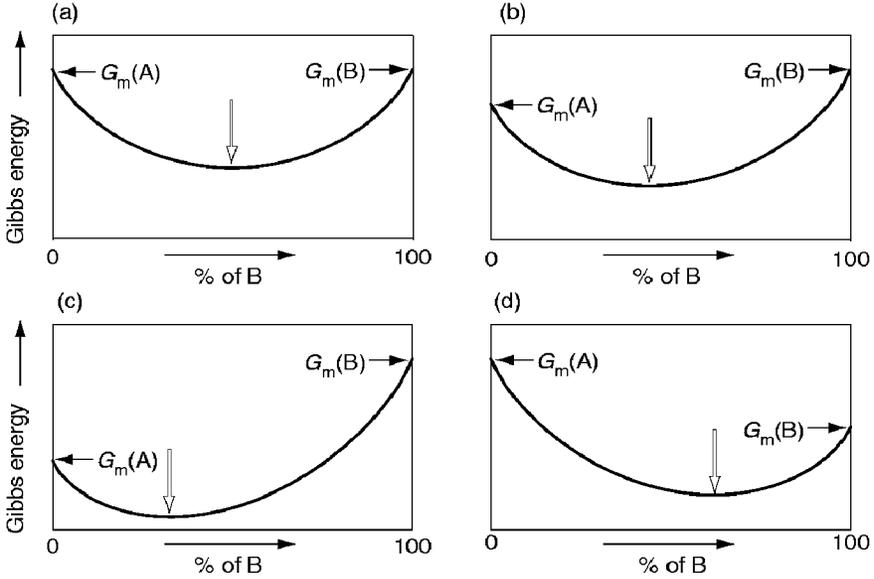
لتحديد الشكل الدقيق للمنحنى، نحتاج إلى تفاصيل أكثر عن الديناميكا الحرارية، حيث ليس لدينا الوقت الكافي له هنا—لذا، وحتى الآن، يجب أن نتقبلوا ببساطة أشكال هذه الرسوم بثقة.

إيجاد موقع الاتزان Locating the position of equilibrium

الشيء الملاحظ حول الرسم في (الشكل رقم ٨،٤)، هو أنه يتضح أن موقع النهاية الصغرى - وهي النسبة المئوية لـ B الموجودة عند الاتزان - يعتمد فقط على الفرق بين طاقتي جيبس المولية لـ A و B. ولإثبات ذلك، نحتاج لدراسة أعمق لمبادئ الديناميكا الحرارية، أكثر مما لدينا من الوقت للخوض فيه هنا؛ لذا سوف نأخذ هذه النتائج ببساطة على الثقة.

يوضح (الشكل رقم ٨،٥) كيفية انتقال موقع النهاية الصغرى لقيم مختلفة من $G_m(A)$ و $G_m(B)$. في الحالة (a)، طاقتا جيبس المولية لـ A و B متساوية؛ النهاية الصغرى لطاقة جيبس للمزيج هي عند ٥٠٪ لـ B. في الحالة (b)، طاقة جيبس المولية لـ A أقل من تلك التي لـ B؛ لذلك يتحرك موقع الاتزان ليسار، متطابقاً مع وجود A أكثر من B؛ في الحالة (c)، لازالت طاقة جيبس المولية أقل، وهذا يحرك موقع الاتزان أكثر نحو A. أخيراً، في الحالة (d)، طاقة جيبس المولية لـ B أقل من تلك التي لـ A؛ لذا فإن موقع الاتزان يقع الآن ناحية B. نرى أن موقع الاتزان يقع ناحية الجسيم الأقل في طاقة جيبس المولية.

إذا كانت لديك قطعة من خيط أو سلسلة، وأمسكت طرفها الأيمن في يد وطرفها الأيسر في اليد الأخرى، ستقع السلسلة في منحنى مشابه، إلى حد ما، لذلك الذي في (الشكل رقم ٨،٥). يمثل ارتفاع يدك اليسرى طاقة جيبس المولية لـ A، ويمثل ارتفاع يدك اليمنى طاقة جيبس المولية لـ B. إذا رفعت يدك بنفس المستوى، فإن السلسلة تتوقف لتعمل نهاية صغرى في مكان متوسط بين يديك: هذا الوضع مثل الحالة (a). إذا خفضت يدك اليسرى، تتحرك النهاية الصغرى نحو اليسار، بالضبط مثل الحالتين (b) و (c). وبالعكس، إذا خفضت يدك اليمنى، تتحرك النهاية الصغرى نحو اليمين، كما في الحالة (d).



الشكل رقم (٨، ٥) توضيح لكيفية تأثير موقع الاتزان (موضح بالسهم المفتوح) بالتغير في طاقات جيبس المولية النسبية لـ A و B. في الحالة (a)، $G_m(A)$ و $G_m(B)$ متساوية، مما يجعل المنحنى متماثلاً، ولذلك فإن موقع الاتزان يقع ٥٠% من B. في الحالة (b)، $G_m(A)$ أقل من $G_m(B)$ ، ولذلك يقع موضع الاتزان ناحية A؛ في الحالة (c)، انخفضت $G_m(A)$ أكثر، لذلك يقع موضع الاتزان أكثر ناحية A. أخيراً، في الحالة (d)، $G_m(B)$ أقل من $G_m(A)$ ؛ لذا يقع موضع الاتزان ناحية B.

كما تعلمون، إذا وصل تفاعل ما إلى التوازن؛ فإن تراكيز النواتج والمتفاعلات تتعلق بقيمة ثابت الاتزان *equilibrium constant*. في حالة الاتزان بين A و B، فإن ثابت الاتزان، K ، يعطى كالتالي:

$$K = [B]_{eq} / [A]_{eq}$$

حيث $[A]_{eq}$ و $[B]_{eq}$ تركيزا A و B عند الاتزان على التوالي. إذا كان B عند الاتزان موجوداً بشكل أكبر من A، فإن K تكون أكبر من ١، ويقع الاتزان نحو

النواتج. وبالعكس، إذا وقع الاتزان نحو المتفاعلات، فإن هناك كمية من A أكبر من B، وسيكون ثابت الاتزان أصغر من ١.

تحدد النسبة المئوية لـ B، عند النهاية الصغرى لطاقة جيبس، قيمة ثابت الاتزان. وصفنا سابقاً كيف يُحدد موقع النهاية الصغرى فقط بواسطة فرق طاقات جيبس المولية لـ A و B. يتبع ذلك إذن، أن قيمة ثابت الاتزان يجب أن تتعلق بهذا الفرق، وأوضحت لنا بعض تفصيلات الديناميكا الحرارية أن:

$$G_m(B) - G_m(A) = -RT \ln K \quad (٨,١)$$

حيث R هو ثابت الغازات (٨,٣١٤٥ جول درجة مطلقة^{-١} مول^{-١}) و T هي درجة الحرارة المطلقة (بوحدة K).

للمعادلة صيغة صحيحة، حيث إذا كانت $G_m(B)$ أقل من $G_m(A)$ ، سيكون الجانب الأيسر سالبا؛ لذا سيكون $\ln K$ موجبا. هذا يعني أن K أكبر من ١؛ لذا عند الاتزان سيكون B هو المفضل، كما هو موضح في الشكل ٨,٥ (d).

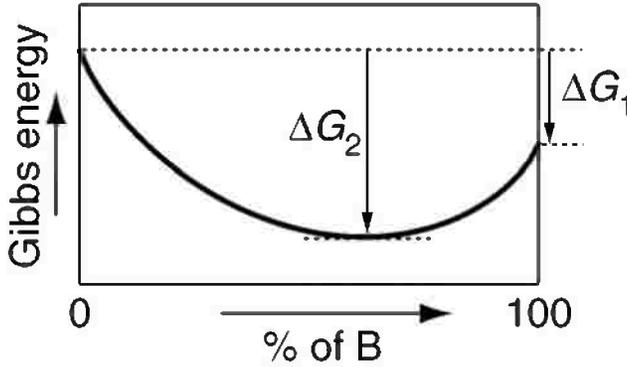
وبالعكس، إذا كانت $G_m(A)$ أقل من $G_m(B)$ ، فإن الجهة الجهة اليسرى من المعادلة رقم (٨,١) تصبح موجبة؛ ولذلك فإن $\ln K$ سيكون سالبا. وهذا يعني أن K سيكون كسراً بين صفر و ١، مفضلاً المتفاعل A عند الاتزان، كما هو واضح في الشكل رقم ٨,٥ (b) و (c).

الشيء المدهش حول المعادلة رقم (٨,١)، أنها تخبرنا أن ثابت الاتزان يعتمد فقط على الفرق بين طاقتي جيبس المولية لـ A النقي و B النقي. هذه بالتأكيد نتيجة باهرة تماماً، وتستحق النقاش أكثر قبل أن نمضي قدماً.

التفسير Interpretation

لنفرض أن $G_m(B)$ أقل من $G_m(A)$. هذا يعني أننا إذا بدأنا بـ A النقي وحولناه

كله إلى B، فسيصحب العملية نقصان في طاقة جيبس؛ ولذا ستصبح تلقائية. هذا التغيير في طاقة جيبس موضح على أنه ΔG_1 في (الشكل رقم ٨,٦).
على أي حال، ما رأيناه هو أن هناك بعض النسب من A إلى B تسببت في أن المزيج خفض طاقة جيبس أكثر من A النقي أو B النقي؛ لأحد المزيجين طاقة جيبس الصغرى، وهذا هو الذي يتوافق مع الاتزان. كما هو موضح في (الشكل رقم ٨,٦)، فإن الذهاب من A النقي إلى مزيج الاتزان يتضمن نقصاناً كبيراً في طاقة جيبس، ΔG_2 ، أكثر من الذهاب إلى B النقي.



الشكل رقم (٨,٦) طاقة جيبس المولية للناتج B أقل من تلك التي للمتفاعل A؛ لذا فإن الذهاب من A النقي إلى B النقي يتضمن نقصاناً في طاقة جيبس (ΔG_1). على كل حال، لنسب معينة من A إلى B، فإن طاقة جيبس للمزيج أقل من تلك التي لـ B النقي؛ تقابل القيمة الأقل لطاقة جيبس للمزيج نقطة الاتزان، والانتقال من هذه النقطة من A النقي يتضمن النقصان الأكبر في طاقة جيبس (ΔG_2).

(٨,٣) الاتزان الكيميائي العام

General Chemical Equilibrium

هذه الأفكار حول الاتزان البسيط $A \rightleftharpoons B$ هي مجرد حالة خاصة لنتيجة أكثر

عمومية والتي هي لأي تفاعل له ثابت اتزان، K ، يعطى بواسطة:

$$(٨,٢) \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

حيث $\Delta_r G^\circ$ التغير في طاقة جيبس القياسية standard Gibbs energy change والذي يمكن حسابه بواسطة :

$$(٨,٣) \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

حيث $\Delta_r H^\circ$ تغير الإنثالبي القياسي *standard enthalpy change* و $\Delta_r S^\circ$ تغير الإنتروبي القياسي *standard entropy change* للتفاعل. الشيء الأول الذي نحتاج عمله هو وصف ما نعنيه "بالتغير القياسي".

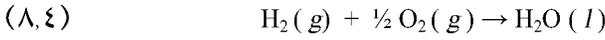
الحالات القياسية والتغيرات القياسية Standard states and standard changes

نحتاج أولاً إلى إدخال مفهوم الحالة القياسية *standard state* ؛ هذه حالة خاصة للمادة المعنية ، المعرفة في الاتفاقية التالية المتفق عليها :

المادة	الحالة القياسية
الغازات	الغاز النقي عند ضغط بار واحد (١٠ نيوتن م ^{-٢})
المواد الصلبة	المواد الصلبة النقية
السوائل	السوائل النقية
المحاليل	المحلول عند تركيز الوحدة

تنطبق الحالة القياسية المعطاة في الجدول لمحلول فقط على المحلول المثالي *ideal solution* الذي لا يوجد به تداخل بين المذيب والمذاب ؛ التعريف للمحاليل الحقيقية ، التي بها مثل هذه التداخلات ، أكثر تعقيداً. ولن نتعرض لها هنا. تُعلم الحالة القياسية بالحرف الفوقي ⁰ أو أحياناً بالخط θ . يعتقد أحياناً ، خطأً ، أن الحالة القياسية تعني درجة حرارة معينة : هذه ليست الحالة. في الحقيقة ، عند نقل

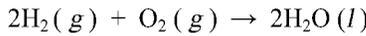
القيم القياسية للثالبي، الإنتروبي أو تغيرات طاقة جيبس، يجب دائماً أن نذكر درجة الحرارة التي عندها تنطبق هذه القيم، حيث تعتمد هذه الكميات على درجة الحرارة. بعد تقديم الحالة القياسية، نستطيع الآن تعريف التغيرات القياسية *standard changes* للتفاعلات. تعود مثل هذه التغيرات إلى معادلة كيميائية موزونة خاصة. مثلاً، $\Delta_r G^\circ$ ، للتفاعل التالي:



هو التغير في طاقة جيبس عندما يتفاعل مول واحد من $\text{H}_2(g)$ مع نصف مول من $\text{O}_2(g)$ ليعطي مولاً واحداً من $\text{H}_2\text{O}(l)$ ، جميع الجسيمات تظهر في حالاتها القياسية وعند درجات الحرارة المذكورة.

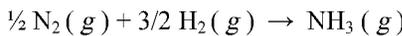
من المهم جداً فهم أن قيمة $\Delta_r G^\circ$ تعود لتفاعل تام، بمعنى، أن الهيدروجين والأكسجين يجب أن يتحولا كلياً إلى الماء. لاحظوا أيضاً كيف أن معاملات النسب المتكافئة stoichiometric دخلت في تعريف $\Delta_r G^\circ$.

لذا؛ إذا ضاعفنا معاملات النسب المتكافئة في المعادلة رقم (٤,٨)، وكتبناها كالتالي:



فستكون $\Delta_r G^\circ$ هي التغير في طاقة جيبس عندما يتفاعل مولان من $\text{H}_2(g)$ مع مول واحد من $\text{O}_2(g)$ لتكوين مولين من $\text{H}_2\text{O}(l)$. ستكون القيمة العددية لـ $\Delta_r G^\circ$ لهذا التفاعل ضعف تلك التي في المعادلة رقم (٤,٨).

المثال الثاني هو تكوين النشادر:



حيث $\Delta_r G^\circ$ هي التغير في طاقة جيبس عندما يتفاعل نصف مول من $\text{N}_2(g)$ مع $\frac{2}{3}$ مول من $\text{H}_2(g)$ لتكوين مول واحد من $\text{NH}_3(g)$ ، كلها في حالاتها القياسية وعند درجة الحرارة المذكورة.

في كثير من الأحيان ، $\Delta_r G^\circ$ هي قيمة افتراضية ، حيث تشير إلى التغير في طاقة جيبس عندما تتحول جميع المتفاعلات ، في حالاتها القياسية ، إلى النواتج ، وأيضاً في حالاتها القياسية. إذا مزجنا المتفاعلات معاً في حالاتها القياسية ، فليس هناك ضمان بتحول التفاعل كلياً إلى النواتج في حالاتها القياسية. كل ما نستطيع التأكد من حدوثه فعلاً ، هو أن التفاعل سيصل إلى موقع الاتزان ، والذي لن يتضمن غالباً تحولاً تاماً إلى النواتج.

مثلاً ، عند الضغط القياسي وعند درجة حرارة الغرفة ، لن يتكون الكثير من النشادر عند مزج H_2 مع N_2 . على كل حال ، لن يوقفنا هذا عن تخيل ماذا سيكون عليه التغير في طاقة جيبس إذا تحول التفاعل كلياً من N_2 و H_2 إلى NH_3 .

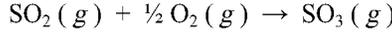
يُعرف التغير في الإنثالبي القياسي بنفس طريقة $\Delta_r G^\circ$: للتفاعل المذكور ، بأنه التغير في الإنثالبي عندما يتحول التفاعل كلياً من المتفاعلات إلى النواتج ، كل الجسيمات ستكون في حالتها القياسية. بالمثل ، فإن التغير القياسي في الإنتروبي هو التغير في الإنتروبي لهذه العملية.

بالعودة إلى الاتزان البسيط بين A و B ، والذي نوقش في القسم رقم (٢،٨) ، صفحة ٣٨ ، نستطيع أن نرى أنه بسبب أخذنا الضغط ليكون باراً واحداً ، فإن الفرق بين طاقتي جيبس المولية لـ A و B هو في الواقع نفس ما لـ $\Delta_r G^\circ$ للتفاعل ؛ هذا موضح في (الشكل رقم ٤،٨) ؛ لذا ؛ فإن المعادلة رقم (١،٨) هي مجرد حالة خاصة من المعادلة رقم (٨،٢).

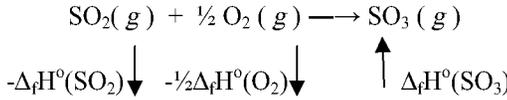
تعيين التغيرات القياسية Determining the standard changes

الطريقة المعتادة لإيجاد $\Delta_r H^\circ$ هي استخدام قيم مجدولة لتكوين الإنثالبي

القياسي، $\Delta_f H^\circ$ وتعرّف هذه بطريقة أنه لأي معادلة كيميائية موزونة، نستطيع إيجاد $\Delta_f H^\circ$ بواسطة إضافة قيم $\Delta_f H^\circ$ معاً وطرح تلك التي للمتفاعلات، مع الأخذ في الحسبان معاملات النسب المتكافئة. على سبيل المثال، لإيجاد $\Delta_f H^\circ$ للتفاعل التالي:



نستطيع أن نتخيل دورة قانون هس Hess Low، حيث تفكك المتفاعلات إلى عناصرها (في حالاتها القياسية) ثم تتشكل هذه لتعطي النواتج:



Elements in their standard states

لهذا؛ فإن $\Delta_f H^\circ$ تعطى بواسطة:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{SO}_3 (g)) - \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2 (g)) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ (\text{O}_2 (g)).$$

كما تذكرون، فإن الانثالي القياسي لتكوين عنصر هو صفر؛ لذا فإنه في المعادلة أعلاه $\Delta_f H^\circ (\text{O}_2 (g)) = \text{صفرًا}$.

بالمثل، يمكن إيجاد قيمة $\Delta_f S^\circ$ بجمع الإنتروبي القياسي (المطلق، S°) للنواتج وطرح تلك التي للمتفاعلات، مع الأخذ في الحسبان معاملات النسب المتكافئة. لذا، فإنه للتفاعل أعلاه:

$$\Delta_f S^\circ = S^\circ (\text{SO}_3 (g)) - S^\circ (\text{SO}_2 (g)) - \frac{1}{2} S^\circ (\text{O}_2 (g)).$$

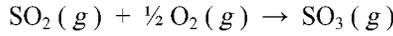
كما في حالة انثالي التكوين، هناك جدولة واسعة من قيم الإنتروبي القياسي. لاحظوا أن قيم الإنتروبي القياسي للعناصر ليست صفرًا.

بعد أن وجدنا $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ ، نجد بعدها $\Delta_r G^\circ$ باستخدام المعادلة رقم (٨.٣).

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

مثال *An example*

دعونا نستخدم هذا التقريب لإيجاد $\Delta_r G^\circ$ للتفاعل التالي :



نجد من الجداول (كلها عند ٢٩٨ كالفن، وللحالة الغازية) $\Delta_r H^\circ (\text{SO}_3) = -396$ كيلوجول/مول و $\Delta_r H^\circ (\text{SO}_2) = -297$ كيلوجول / مول ؛ لذا، بتذكر أن $\Delta_r H^\circ$ للأكسجين يساوي صفرًا، فإن :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r H^\circ (\text{SO}_3 (g)) - \Delta_r H^\circ (\text{SO}_2 (g)) - \frac{1}{2} \Delta_r H^\circ (\text{O}_2 (g)). \\ &= -396 - (-297) - \frac{1}{2} \times 0 \\ &= -99 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

تعطينا نفس الجداول قيم الإنتروبي القياسي التالية :

$$S^\circ (\text{SO}_3) = 257 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, S^\circ (\text{SO}_2) = 248 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ and } S^\circ (\text{O}_2) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

لذا :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S^\circ (\text{SO}_3 (g)) - S^\circ (\text{SO}_2 (g)) - \frac{1}{2} S^\circ (\text{O}_2 (g)). \\ &= 257 - 248 - \frac{1}{2} \times 205 \\ &= -93.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

تسمح لنا هذه القيم بإيجاد $\Delta_r G^\circ$ عند درجة ٢٩٨ كالفن :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -99 \times 10^3 - 298 (-93.5) \\ &= -71 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

سوف نرى لاحقاً أن ماذا يعني هذا لقيمة ثابت الاتزان.

ثوابت الاتزان Equilibrium constants

يتعلق ثابت الاتزان والتغير في طاقة جيبس القياسية لتفاعل ما تبعاً للمعادلة رقم

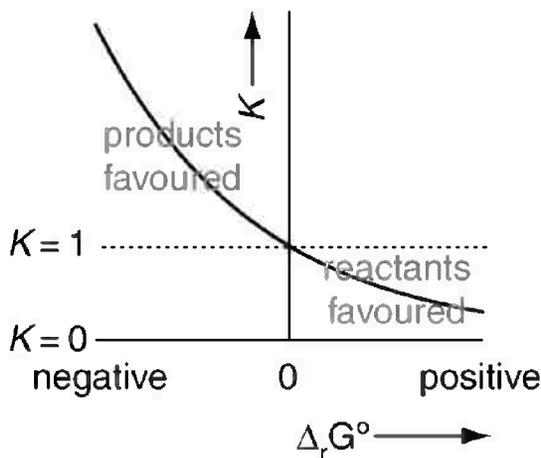
(٨،٢).

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

والتي يمكن إعادة كتابتها لتعطي K كالتالي :

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$

تخبرنا هذه العلاقة أنه إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ سالبة، فإن الأس (التعبير بين القوسين) سيكون موجباً؛ ولذا فإن ثابت الاتزان سيكون أكبر من ١، بمعنى أن النواتج مفضلة. في المقابل، إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ موجبة، فإن الأس سيكون سالباً؛ مما يجعل ثابت الاتزان أقل من ١، مما يعني أن المتفاعلات مفضلة. هذه النقاط موضحة في (الشكل رقم ٨،٧).

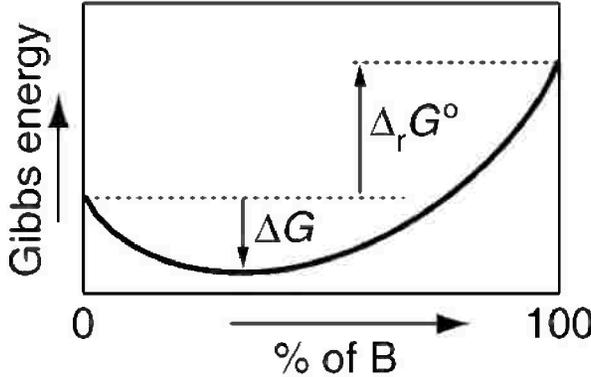


الشكل رقم (٨،٧). رسم بياني يوضح كيفية تأثير إشارة $\Delta_r G^\circ$ على موقع الاتزان. إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ موجبة، فإن ثابت الاتزان سيكون أقل من ١ (ولكن لازال موجباً) والذي يعني أن المتفاعلات مفضلة. وإذا كانت $\Delta_r G^\circ$ سالبة، فإن ثابت الاتزان سيكون أكبر من ١، وهذا يعني أن النواتج مفضلة.

في حالة تكون SO_3 من SO_2 و O_2 ، نجد أنه عند درجة ٢٩٨ كالفن، فإن $\Delta_r G^\circ = -71 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ، ولذلك :

$$\begin{aligned} K &= \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) \\ &= \exp(-(-71 \times 10^3) / 8.3145 \times 298) \\ &= 2.29 \times 10^{12}. \end{aligned}$$

ثابت الاتزان كبير جداً، وهذا يعني أن الاتزان سيفضل كلياً النواتج في هذا التفاعل. قبل أن ننتقل، هناك نقطة قد تسبب الالتباس نحتاج لتجليتها. أوضحنا في الفصل الثاني أن العملية التلقائية يجب أن تكون مصحوبة بنقصان في طاقة جيبس، واستخدمنا هذا المعيار لمناقشة الاتزان الكيميائي. باعتبار الوضع الموضح في الشكل رقم (٨،٨)، حيث $\Delta_r G^\circ$ موجبة، بمعنى أن الناتج النقي، B، أعلى في طاقة جيبس من المتفاعل النقي، A. يترتب على ذلك أن تحول A النقي إلى B النقي (عند ضغط قياسي) لن يحدث، حيث سيكون هذا مصحوباً بزيادة في طاقة جيبس.



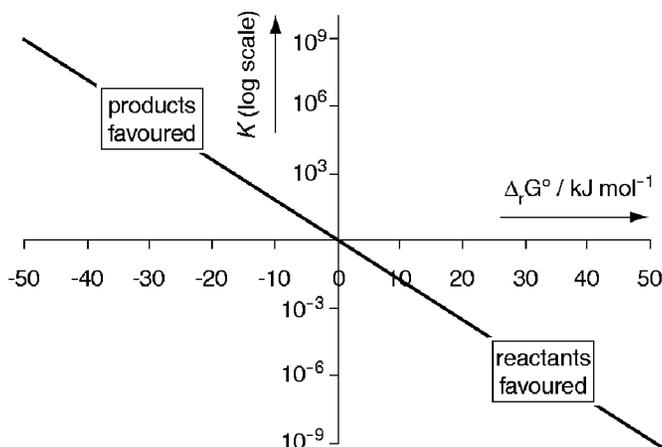
الشكل رقم (٨،٨). توضيح لكيفية أن تفاعل له $\Delta_r G^\circ$ موجبة، لازال 03 يحدث لمدى معين، بمعنى يأتي لموقع الاتزان، حيث بعض الناتج موجود. سيتضمن الذهاب من A النقي إلى B النقي إلى زيادة في طاقة جيبس، ولهذا فهو غير مسموح به. مع ذلك، فالانتقال من A النقي إلى مزيج الاتزان يتضمن نقصاناً في طاقة جيبس، ولذا فهو مسموح به. تفاعل له $\Delta_r G^\circ$ موجبة ليس "ممنوعاً"، ولكنه، ببساطة، يأتي إلى موقع الاتزان الذي يفضل المتفاعلات.

ومع ذلك ، لا يعني هذا أن تحول بعض من A إلى B ممنوع. نرى هذا بوضوح في الشكل رقم (٨,٨) ، حيث تحول A النقي إلى مزيج الاتزان يكون مصحوباً بنقصان في طاقة جيبس ، مع أن $\Delta_r G^\circ$ موجبة.

لذا ؛ إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ لتفاعل ما موجبة ، فلا يعني هذا أن التفاعل لن يحدث ؛ ولكن ، يعني أن التفاعل سيأتي لموقع اتزان يفضل فيه المتفاعلات. بالمثل ، إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ لتفاعل ما سالبة ، فلن يذهب تماماً للنواتج ، ولكنه سيذهب لموقع اتزان يفضل فيه النواتج.

في الحقيقة ، بسبب العلاقة الأسية بين $\Delta_r G^\circ$ وثابت الاتزان ، فبمجرد أن تصبح $\Delta_r G^\circ$ موجبة أكثر من قيمة معينة ، فإن ثابت الاتزان يصبح قليلاً جداً ، لدرجة أن الاتزان يقع تماماً لجهة المتفاعلات ، بمعنى أن التفاعل لا يمضي قدماً لحد كبير. بالمثل ، بمجرد أن تصبح $\Delta_r G^\circ$ سالبة أكثر من قيمة معينة ، فإن ثابت الاتزان يصبح كبيراً جداً لجميع الأغراض ، لدرجة أن الاتزان يقع تماماً لجهة النواتج.

يوضح (الشكل رقم ٨,٩) كيف تتغير K مع $\Delta_r G^\circ$ ؛ لاحظوا أن التدرج العمودي لوغاريتمي. نرى من هذا الرسم أنه بمجرد زيادة $\Delta_r G^\circ$ عن حوالي $40+$ كيلو جولاً / مول ، فسيكون ثابت الاتزان صغيراً جداً بحيث إنه أساساً لن يتحول أي من المتفاعلات إلى نواتج. في الناحية الأخرى للتدرج ، إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ سالبة أكثر من حوالي $40-$ كيلو جولاً / مول ، فسيكون ثابت الاتزان كبيراً جداً لجميع المقاصد العملية والأغراض ، يذهب التفاعل تماماً إلى النواتج. أخيراً ، لاحظوا أنه إذا كانت $\Delta_r G^\circ = 0$ ، فإن ثابت الاتزان يساوي ١ ، مما يعني توازناً متساوياً بين النواتج والمتفاعلات.



الشكل رقم (٨, ٩). رسم بياني يبين كيفية تغير ثابت الاتزان، K ، مع التغير في طاقة جيبس القياسية للتفاعل ($\Delta_r G^\circ$) عند درجة حرارة ٢٩٨ كالفن؛ لاحظ أن التدرج الرأسي لوغاريتمي. إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ سالبة أكثر من -٤٠ كيلو جولاً / مول، فإن ثابت الاتزان سيكون كبيراً جداً بحيث إنه، أساساً، يكون التحول للنواتج كاملاً. بالمثل، إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ موجبة أكثر من +٤٠ كيلو جولاً / مول، فإن ثابت الاتزان سيكون صغيراً جداً، بحيث إنه، أساساً لن يتكون نواتج.

(٨, ٤) التأثير على موقع الاتزان

Influencing the Position of Equilibrium

لتفاعل معطى، فإن قيمة ثابت الاتزان تحدد بمجرد تعيين درجة الحرارة وحالة المتفاعلات (صلبة، سائلة، غازية، إلخ). يصف هذا القسم عدداً من الطرق حيث يمكن زيادة الكمية الحقيقية للنواتج—بعبارة أخرى، كيف يمكن زيادة ناتج التفاعل، شيء ما نريد القيام به كثيراً لأسباب عملية.

درجة الحرارة Temperature

تتضمن المعادلة التي تربط $\Delta_r G^\circ$ مع ثابت الاتزان.

$$(٨,٢) \quad \Delta_r G^\circ = - RT \ln K$$

وتعريف $\Delta_r G^\circ$

$$(٨,٣) \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

يشير لدرجة الحرارة بصراحة ؛ لذا نستطيع أن نتوقع تأثيرها على قيمة ثابت الاتزان. يتبن أن قيم $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ تعتمد أيضاً على درجة الحرارة، ورغم أنه ليس اعتماداً كبيراً. عند درجات حرارة معتدلة، من المعقول افتراض أنها ثابتة، وهو ما سنفعله من الآن فصاعداً.

بما أن المعادلتين رقمي (٢,٨ و ٣,٨) هما تعبير لـ $\Delta_r G^\circ$ ، يمكننا مساواة طرفيهما الأيمنين لتعطينا:

$$- RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

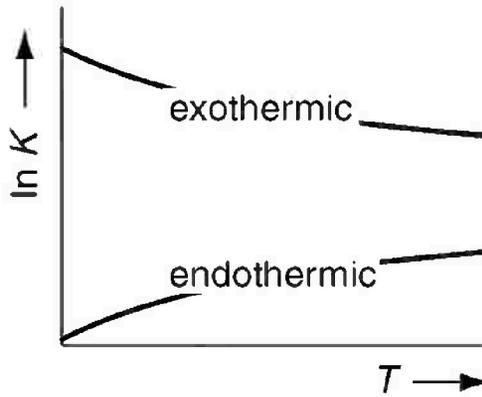
بقسمة الطرفين على $-RT$ تعطينا:

$$(٨,٥) \quad \ln K = -\Delta_r H^\circ / R (1/T) + \Delta_r S^\circ / R$$

تخبرنا هذه المعادلة أن الطريقة التي يتغير بها ثابت الاتزان مع درجة الحرارة تعتمد على $\Delta_r H^\circ$.

إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة *endothermic*، ($\Delta_r H^\circ$ موجبة) فإن التعبير $(-\Delta_r H^\circ / RT_r)$ يكون سالباً؛ لذا فإن زيادة درجة الحرارة يجعلها أقل سالبية. هذا يعني أنه كلما زادت T فإن $\ln K$ و K تزداد، كما هو موضح في (الشكل رقم ٨,١٠). بعبارة أخرى، فإن زيادة حرارة تفاعل ماص للحرارة ينقل الاتزان ناحية النواتج.

إذا كان التفاعل طارداً للحرارة *exothermic*، ($\Delta_r H^\circ$ سالبة) فإن التعبير $(-\Delta_r H^\circ / RT_r)$ يكون موجباً؛ لذا فإن زيادة درجة الحرارة يجعلها أقل إيجابية. هذا يعني أنه كلما زادت T فإن $\ln K$ و K تقل، (انظر الشكل رقم ٨,١٠). بعبارة أخرى، فإن زيادة حرارة تفاعل طارد للحرارة ينقل الاتزان ناحية المتفاعلات.



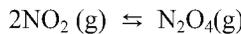
الشكل رقم (٨,١٠). رسم بياني يوضح طرقاً مختلفة لتغير $\ln K$ مع درجة الحرارة (كما هو متوقع من المعادلة رقم ٨,٥) لتفاعل طارد للحرارة وتفاعل ماص للحرارة. لتفاعل ماص للحرارة، يزداد ثابت الاتزان مع زيادة درجة الحرارة؛ والعكس بالنسبة لتفاعل طارد للحرارة. لذا؛ فإن المعادلة رقم (٥,٨) هي تعبير عن مبدأ لوشاتيليه.

ربما تكون هذه الاستنتاجات مألوفة لديكم، حيث إنها غالباً توصف بأنها نتيجة لمبدأ لوشاتيليه *Le Chatelier's Principle*، وهو المبدأ الذي يقول "ينتقل الاتزان من أجل مقاومة التغير". لذا فلتفاعل ماص للحرارة، أي زيادة في درجة الحرارة ستقابل بامتصاص للحرارة، والذي يعني أن التفاعل يجب أن يتحرك ناحية النواتج، بمعنى أن ثابت الاتزان يجب أن يزداد. تضع المعادلة رقم (٥,٨) تطبيق مبدأ لوشاتيليه بخطوات كمية.

سوف ننظر إلى مثالين لتأثير درجة الحرارة على موقع ثابت الاتزان.

تثاني ثاني أكسيد النيتروجين *Dimerization of NO₂*

لمثالنا الأول، دعونا ننظر ثانياً لتثاني ثاني أكسيد النيتروجين: $\text{NO}_2(\text{g})$



من الجداول، نجد لهذا التفاعل أن $\Delta_r H^\circ = -57$ كيلو جولاً مول⁻¹ عند درجة حرارة ٢٩٨ كالفن و $\Delta_r S^\circ = -176$ جول كالفن⁻¹ مول⁻¹. تدل هذه القيم بأن هناك رابطة تتكون؛ لذا نتوقع انطلاق طاقة ونقص الإنتروبي مصحوباً بمولين من الغاز تحولا إلى مول واحد.

عند درجة ٢٩٨ كالفن، نستطيع حساب $\Delta_r G^\circ$ ثم K :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -57 \times 10^3 - 298 \times (-176) \\ &= -4.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ K &= \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) \\ &= \exp(-(-4.6 \times 10^3) / (8.3145 \times 298)) \\ &= 6.3\end{aligned}$$

نرى أن $\Delta_r G^\circ$ سالبة؛ ولذا فإن ثابت الاتزان أكبر من ١، مما يوضح أنه عند الاتزان فإن النواتج هي المفضلة. على أي حال، $\Delta_r G^\circ$ ليست سالبة كثيراً؛ لذا فإن ثابت الاتزان بسيط (٦,٣) وهذا يجبرنا أنه على الرغم من أن الاتزان يقع في جهة النواتج، فلا زال الكثير من المتفاعلات موجوداً. بما أن التفاعل طارد للحرارة، فإن خفض درجة الحرارة سيزيد نسبة النواتج. دعونا نعيد نفس الحسابات عند درجة ٢٧٣ كالفن:

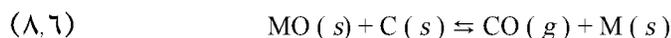
$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -57 \times 10^3 - 273 \times (-176) = -9.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ K &= \exp\left(\frac{-(-9.0 \times 10^3)}{8.3145 \times 273}\right) = 52\end{aligned}$$

ثابت الاتزان الآن أكبر بكثير، مما يعني أنه عند هذه الدرجة الأقل (٢٧٣ كالفن) فإن نسبة المثاني (N_2O_4) الموجودة أكبر منها في حالة الدرجة الأعلى (٢٩٨ كالفن). إعادة الحسابات عند درجة ٣٧٣ كالفن جعل $K = 0.062$ ، وهذا

يوضح أنه عند هذه الدرجة الأعلى تصبح نسبة المثاني الموجودة قليلة جداً. توضح هذه الحسابات بشكل جيد كيف أننا نستطيع تحريك الاتزان من جهة لأخرى ببساطة بواسطة تغيير درجة الحرارة

استخلاص المعادن *Extraction of metals*

مثالنا الثاني مختلف بعض الشيء ، ويتعلق باستخلاص المعادن من أكاسيدها ، وهي العملية التجارية المهمة جداً. عادة ، يجري ذلك بتسخين الأكسيد مع الكربون ، والذي يعمل كعامل مختزل ؛ لذا ينطلق المعدن الحر ويتكون أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون. غالباً ما تكون هذه العمليات الكيميائية معقدة إلى حد ما ، ولكن لأكسيد المعدن البسيط ثنائي التكافؤ (الصيغة العامة MO) نستطيع الحصول على معلومات قليلة فقط بالأخذ بعين الاعتبار التفاعل :



يعطي الجدول التالي بيانات ديناميكا حرارية (عند درجة ٢٩٨ كالفن) للكربون ، أول أكسيد الكربون ، والمعادن : نحاس ، رصاص ، زنك وأكاسيدها.

	C	CO	Cu	CuO	Pb	PbO	Zn	ZnO
$\Delta_f H^\circ / \text{KJ mol}^{-1}$		-111		-157		-219		-348
$S^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	5.74	198	33.2	42.6	64.8	66.5	25.4	40.3

باستخدام هذه البيانات ، يمكننا حساب $\Delta_r G^\circ$ للتفاعل في المعادلة رقم (٨,٦) عند أي درجة حرارة (نفترض مسبقاً أن $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ لا تعتمد أعلى درجة الحرارة). النتائج لتفاعل عند ١٠٠٠ درجة مئوية و ١٥٠٠ درجة مئوية موضحة في الجدول

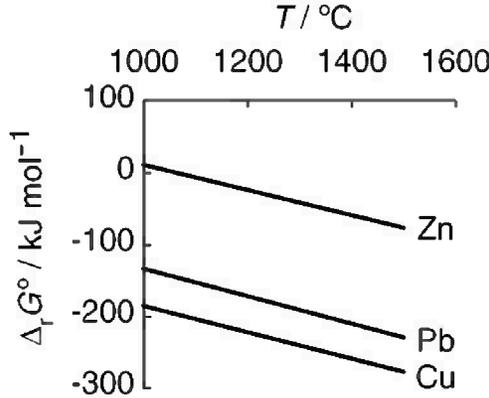
التالي (يمكنكم التحقق فيما إذا كنتم توافقون على الأرقام) ؛ هناك بيانات مماثلة موضحة في (الشكل رقم ٨، ١١).

Oxide	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	at 1000 °C $\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	at 1500 °C $\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
CuO	46	182	-186	-277
PbO	108	190	-133	-229
ZnO	274	177	12.3	-76.2

كما هو متوقع ، فإن لكل المعادن $\Delta_r S^\circ$ موجبة ، ناتجة عن تكوين مول واحد من الغاز على الطرف الأيمن للمعادلة. كل التفاعلات ماصة للحرارة ، والذي يعني أن :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

يمكن فقط الحصول على قيمة سالبة لـ $\Delta_r G^\circ$ إذا كانت $\Delta_r S^\circ$ موجبة (وهو الواقع) ودرجة حرارة عالية بما يكفي ، بحيث يكون المصطلح $-T \Delta_r S^\circ$ له التأثير الأكبر.



الشكل رقم (٨، ١١). رسم بياني يوضح كيف أن التغير في طاقة جيس القياسية لتفاعل المعادلة رقم (٦، ٨) يتفاوت مع درجة الحرارة لثلاثة معادن مختلفة؛ ستكون العملية ناجحة فقط إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ سالبة بما يكفي. لذا؛ من الواضح أن استخلاص الزنك درجة حرارة أعلى مما للنحاس أو الرصاص. حسب قيم $\Delta_r G^\circ$ بافتراض أن $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ لا تعتمدان على درجة الحرارة؛ لذا فإن الرسوم خطوط مستقيمة.

نحتاج هنا الان نضع في خطأ حول كيفية تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان. نقرأ عرضاً، أن الفقرة السابقة جعلت ذلك حقيقة، كما لو أن إشارة $\Delta_r S^\circ$ هي التي تحدد كمّاً سيتغير الاتزان مع درجة الحرارة. ليس هذا ما تقوله الفقرة: ما تقوله هو إن إشارة $\Delta_r S^\circ$ تحدد ما إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ ترتفع أو تنخفض مع درجة الحرارة، ولكن $\Delta_r G^\circ$ ليست ثابت الاتزان. لإيجاد ثابت الاتزان من $\Delta_r G^\circ$ ، نحتاج لاستخدام $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ ، وهي العلاقة التي تدخل عاملاً آخر يعتمد على درجة الحرارة؛ لذا فإن معرفة كيفية تفاوت $\Delta_r G^\circ$ مع درجة الحرارة ليست كل القصة.

في الحقيقة، كما رأينا، يعطى تأثير درجة الحرارة على الاتزان بالمعادلة رقم

(٨،٥):

$$\ln K = -\Delta_r H^\circ / R (1/T) + \Delta_r S^\circ / R$$

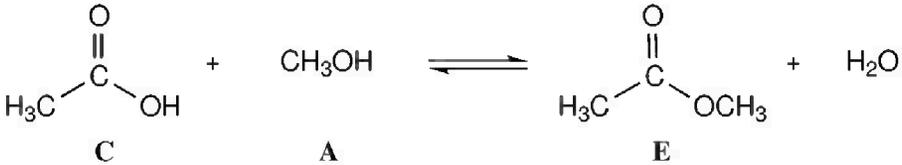
يوضح هذا: أن إشارة $\Delta_r H^\circ$ هي التي تحدد كيف يعتمد ثابت الاتزان على درجة الحرارة، حيث هي $\Delta_r H^\circ$ التي تضاعف المصطلح $(1/T)$. لذا؛ فمع أنه من الصحيح إذا كانت $\Delta_r S^\circ$ موجبة، فإن زيادة درجة الحرارة سوف تسبب نقصان $\Delta_r G^\circ$ ، فإنه لفهم تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان، نحتاج إلى النظر لإشارة $\Delta_r H^\circ$. لذا؛ فما يجبرنا به الجدول أنه: بما أن كل التفاعلات ماصة للحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة سيجعل الاتزان يتجه للنواتج.

هذه النقطة الممتازة حول اعتمادية درجة الحرارة، لا تغير الفكرة الأساسية، وهي إذا كانت $\Delta_r G^\circ$ سالبة كثيراً، فإن موقع الاتزان سيقع بالكامل تقريباً ناحية النواتج. عند ١٠٠٠ درجة مئوية، يكون $\Delta_r G^\circ$ سالبة بشكل كبير بالنسبة للنحاس والرصاص، مما يوضح أن المعدن وأول أكسيد الكربون سيتكونان. على أي حال، ستكون $\Delta_r G^\circ$ للزنك موجبة عند هذه الدرجة، مما يجبرنا أن الاتزان سيفضل المتفاعلات ($ZnO + C$) ولهذا، لن يستخلص الزنك.

حتى ينتج الزنك من الاختزال، يجب أن نرفع درجة الحرارة أكثر، ونستطيع أن نرى من الجدول أنه عند درجة ١٥٠٠ درجة مئوية، ستكون $\Delta_r G^\circ$ سالبة كثيراً بالنسبة لاختزال النحاس والرصاص. لذا؛ نستنتج أنه للحصول على النحاس أو الرصاص من أكاسيدهما، فإن الاختزال مع الكربون عند ١٠٠٠ درجة مئوية سيكون كافياً، ولكن للحصول على الزنك من أكسيده فإن درجة حرارة أعلى تماماً ستكون مطلوبة. يقدم (الشكل رقم ١١،٨) النتائج بطريقة مختلفة قليلاً، ونستطيع من هذه الفقرة رؤية أن التبدل من $\Delta_r G^\circ$ موجبة إلى سالبة للزنك يحدث عند حوالي ١١٠٠ درجة مئوية. عملياً، نحتاج إلى أن نكون عند درجة حرارة أعلى من هذه للتأكد أن $\Delta_r G^\circ$ سالبة بدرجة كافية حتى يفضل الاتزان النواتج بقوة.

التركيز Concentration

تحدد قيمة ثابت الاتزان نسب تراكيز النواتج والمتفاعلات، وهذه لها قيم ثابتة عند درجة حرارة معينة. على كل حال، نستطيع التأثير على التركيز الفعلي للنواتج بتغيير تراكيز الجسيمات الأخرى. تقديم مثال هو أفضل توضيح لكيفية حدوث هذا، مثل الاتزان الموضح في (الشكل رقم ٨،١٢)، حيث يستخدم التفاعل لتكوين استر (E) من الكحول (A) وحمض كربوكسيلي (C).



الشكل رقم (٨،١٢). يتكون الاستر (E) من التفاعل بين حمض كربوكسيلي (C) وكحول (A)؛ ينتج أيضاً الماء من التفاعل. التفاعل هنا بين حمض الجلوميثانول لتكوين خلاص الميثيل.

يعطى ثابت الاتزان K ، لهذا التفاعل بواسطة :

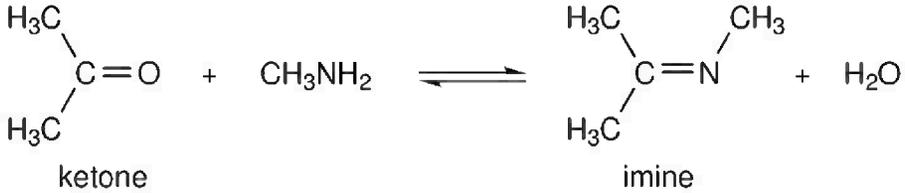
$$(٨,٧) \quad K = \frac{[E]_{eq} [H_2O]_{eq}}{[C]_{eq} [A]_{eq}}$$

حيث $[E]_{eq}$ تعني تركيز الاستر عند الاتزان ، وهكذا. لتذكر أنه عند درجة حرارة معينة ، فإن قيمة K ثابتة ؛ لذا فإن تراكيز الجسيمات الأربعة يجب أن تضبط نفسها بحيث أن النسبة على الطرف الأيمن للمعادلة رقم (٧,٨) يعادل قيمة K .
لنفترض أننا تركنا التفاعل ليصل إلى الاتزان ، ولكن بعدها بدأنا ، بطريقة ما ، إزالة بعض النواتج (الاستر) ؛ ماذا سيحصل ؟ حالاً ، سيهبط تركيز الاستر ، وسيكون التركيز في الجهة اليمنى للمعادلة رقم (٨,٧) صغيراً جداً ؛ ولإعادته إلى القيمة الصحيحة ، يجب ، إما زيادة كميات الاستر والماء وإما نقص الحمض الكربوكسيلي والكحول. يمكن تحقيق كلا الأمرين إذا تفاعل بعض الحمض والكحول لإعطاء المزيد من الماء والاستر.

لذا ؛ بإزالة الاستر نكون أخللنا بالاتزان بطريقة ما ، بحيث أن الطريقة الوحيدة لإعادته هي إنتاج المزيد من الاستر ؛ نقول إن التفاعل "أُجبر على الاتجاه لليمين" بإزالة الناتج. للتفاعل المحدد في (الشكل رقم ٨,١٢) ، يتضح أن الاستر أكثر تطايراً من أي جسيم آخر ؛ لذا يمكن ببساطة تقطيره باستمرار مما يجبر التفاعل للاتجاه لليمين ، وبالتالي زيادة إنتاج الاستر.

طريقة أخرى لإجبار التفاعل على الاتجاه لليمين ، هي إضافة المزيد من أحد المتفاعلات. مرة أخرى ، يخفض هذا من قيمة النسب على الجهة اليمنى للمعادلة رقم (٨,٧) ، ولهذا لاستعادة القيمة الصحيحة ، يجب أن يتفاعل بعض الكحول والحمض الكربوكسيلي لتكوين المزيد من الاستر. إذا كان الكحول بسيطاً ، مثل الميثانول ، يجب أن نستعمله غالباً كمذيب للتفاعل ، لهذا نتأكد أن تركيزه عالٍ جداً.

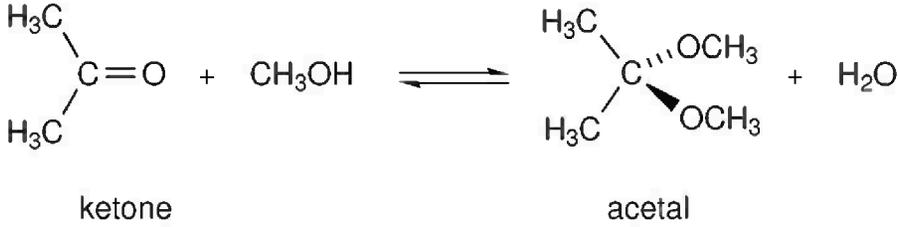
مثال آخر، هو تكوين الإمين imine من تفاعل كيتون مع أمين، (الشكل رقم ٨، ١٣). في هذا التفاعل، ينتج الماء على يمين هذا الاتزان، ولهذا يمكن زيادة إنتاج الإمين بإزالة الماء. يمكن تحقيق ذلك بإضافة مادة صلبة تسمى المنخل الجزيئي *molecular sieve*، وهو نوع خاص من صلصال الزيوليت يحتوي فجوات تحجز الماء بإحكام. هذا يزيل الماء بشكل فعال؛ لذا يُجبر التفاعل على إنتاج إمين أكثر خلال محاولته استعادة الاتزان.



الشكل رقم (٨، ١٣). إمين (imine) متكون من تفاعل كيتون مع أمين.

يمكننا استخدام نفس الخطة لنقل التفاعل للجهة الأخرى؛ لنفترض على سبيل المثال، نريد عمل تميؤ hydrolysis للاستر لإعطاء الكحول والحمض الكربوكسيلي - هذا هو التفاعل العكسي reverse reaction الموضح في (الشكل رقم ٨، ١٢). لإجبار التفاعل على الاتجاه اليسار، نحتاج لزيادة كميات الجسيمات على اليمين، ويمكن عمل هذا بسهولة بجعل الماء هو المذيب. عندها سيكون تركيزه كبير جداً؛ لذا سيتجه التفاعل لليساار مفضلاً نتائج التميؤ.

تكوين الأسيتال من تفاعل الكيتون مع الكحول، الموضح في (الشكل رقم ٨، ١٤) هو تفاعل اتزان، حيث نحتاج أحياناً لإجباره على الاتجاه لجهة معينة وأحياناً للأخرى.

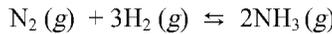


الشكل رقم (٨,١٤). تكوين الأستيتال من تفاعل الكيتون مع الكحول هو حقاً تفاعل عكوسي reversible reaction حيث نستطيع "إجباره" للاتجاه لجهة معينة أو أخرى بتبديل الظروف.

إذا أردنا تكوين الأستيتال، نستخدم الكحول كمذيب وإضافة عامل نزع الماء dehydration agent - كلا الخيارين يجبر الاتزان للاتجاه لليمين. من الناحية الأخرى، إذا أردنا إعادة إنتاج الكيتون من الأستيتال، نجري التفاعل في محلول مائي، وبهذا تجبر الزيادة من الماء التفاعل للاتجاه لليسار.

عملية هابر Haber process

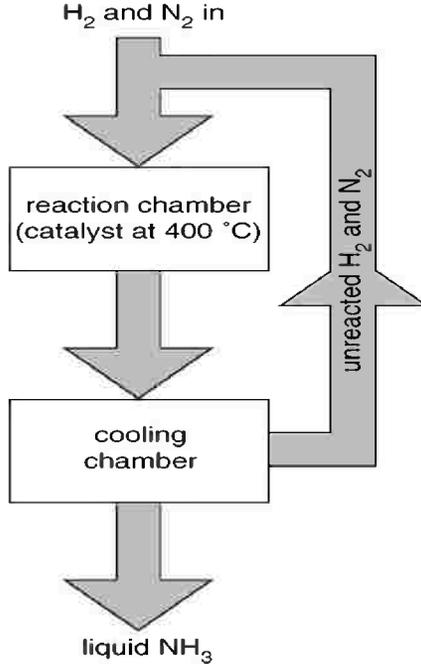
مثالنا الأخير هو تكوين النشادر من الهيدروجين والنيتروجين (عملية هابر):



وهي الطريقة التي بها تحضر ملايين الأطنان من النشادر سنوياً. لجعل التفاعل يجري عند معدل معقول، فإننا نحتاج لدرجة حرارة عند حوالي ٤٠٠ درجة مئوية، بالإضافة إلى أكسيد الحديد الصلب كعامل حفاز. لسوء الحظ، التفاعل طارد للحرارة ($\Delta_r H^\circ = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$)، لذا؛ فإن زيادة الحرارة تنقل الاتزان ناحية المتفاعلات (القسم رقم ٨,٤)؛ وجد عند هذه الدرجة العالية أن ثابت الاتزان يساوي 10^{-2} .

خطة زيادة محصول النشادر هي ببساطة إزالة النشادر من التفاعل ثم جعل النيتروجين والهيدروجين يعودان للاتزان، وبهذا يتكون المزيد من النشادر. عملياً، يحدث هذا بإمرار الغازين فوق الحفاز فتصل للاتزان، بعدها تفصل النشادر، وأخيراً إعادة تدوير الغازات التي لم تتفاعل فوق الحفاز مرة أخرى؛ العملية موضحة في (الشكل رقم ٨، ١٥).

إزالة النشادر سهلة تماماً لأنها ستتحول إلى سائل عند حوالي -٣٥ درجة مئوية، وهذه فوق درجة حرارة تسييل النيتروجين والهيدروجين. لذا وببساطة، يمكن فصل النشادر كسائل بتبريد الغازات.



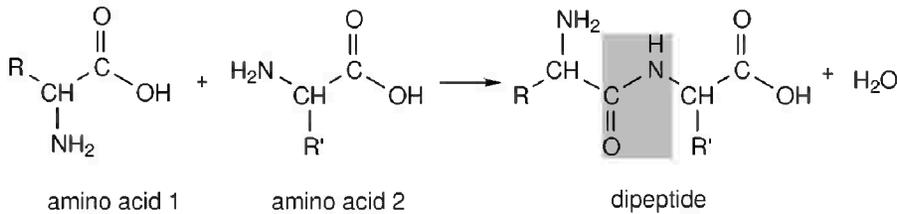
الشكل رقم (٨، ١٥). صورة مبسطة لترتيب عملية هابر لتصنيع النشادر. بعد الوصول للاتزان فوق الحفاز، تتحول أجزاء بسيطة من الهيدروجين والنيتروجين إلى نشادر. تفصل النشادر عن بقية الغازات بتسييلها، وتعاد الغازات غير المتفاعلة من الهيدروجين والنيتروجين إلى حجرة التفاعل.

اقتران (ازدواج) التفاعلات معاً Coupling reactions together

لنفترض أن للتفاعل محل اهتمامنا $\Delta_r G^\circ$ موجبة ، والذي يعني أن ثابت الاتزان سيكون أقل من ١ ، وستكون كمية قليلة جداً من النواتج. هناك طريقة لإجبار التفاعل على إنتاج كميات أكبر من النواتج وهي "مزاوجة" التفاعل مع تفاعل آخر له $\Delta_r G^\circ$ سالبة ، لذا عند أخذهما معاً ، فإن $\Delta_r G^\circ$ الكلية ستكون سالبة. مانفعله هو قيادة تفاعل له $\Delta_r G^\circ$ غير مفضلة بواسطة تفاعل له $\Delta_r G^\circ$ مفضلة.

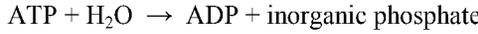
لمزاوجة التفاعلين بهذه الطريقة ، يجب أن يؤثر أحدهما على الآخر ؛ حصول التفاعلين في كأسين منفصلين أو مزج التفاعلات جميعها معاً لن يحقق التزاوج المطلوب. في الطبيعة ، يتحقق هذا الازدواج بواسطة الإنزيمات التي تضبط وتوجه التفاعلات ، وفي الواقع ، تحدث عمليات كثيرة مهمة في الحياة بواسطة هذا النوع من الازدواج. ليس لدينا الوقت هنا للذهاب إلى التفاصيل في كيفية تحقيق الإنزيمات لهذا الازدواج بالضبط ، ولكن مجرد توضيح لنتيجة واحد من التفاعلات الأساسية في أنظمة الحياة - وهو تكوين رابطة الببتيد peptide bond.

في أنظمة الحياة ، يُحضر البروتين بواسطة بلمرة الأحماض الأمينية إلى سلاسل طويلة. بداية التفاعل في تكوين السلسلة في الأحماض الأمينية هو تكتيفها معاً بواسطة تكوين الروابط الببتيدية peptide bonds ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٨،١٦) ، لتكوين ثنائي الببتيد.



الشكل رقم (٨،١٦). يتكثف حمضان أمينيان معاً لتكوين ثنائي الببتيد، حيث ينتج عن ذلك تكون رابطة الببتيد -CONH-، الموضحة بالمستطيل الرمادي. الأحماض الأمينية المختلفة لها مجموعات جانبية مختلفة، R و R'.

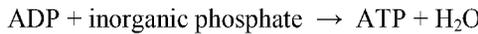
لهذا التفاعل $\Delta_r G^\circ$ غير مفضلة نوعاً ما، وتساوي + ١٧ كيلوجولاً/مول؛ لذا يتكون قليل جداً من ثنائي الببتيد عند الإتزان. ما يحدث في الطبيعة، ولتجاوز ذلك، هو ازدواج هذا التفاعل مع تميؤ ثلاثي فوسفات الأدينوسين (adenosine triphosphate) إلى ثنائي فوسفات الأدينوسين (ADP) (adenosine diphosphate) :



سالبة بما يكفي للتغلب على $\Delta_r G^\circ$ السالبة لتكوين رابطة الببتيد. لذا بأخذ كلا التفاعلين ستكون $\Delta_r G^\circ$ الكلية سالبة، مما يجعل تكوين رابطة الببتيد مجدية من ناحية الديناميكا الحرارية.

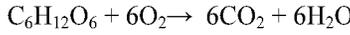
في الطبيعة، غالباً ما يستخدم تميؤ ثلاثي فوسفات الأدينوسين إلى ثنائي فوسفات الأدينوسين لدفع التفاعلات التي لها قيم $\Delta_r G^\circ$ غير مفضلة (موجبة)، ولهذا يعتبر ثلاثي فوسفات الأدينوسين غالباً مصدر الطاقة لدفع كيمياء الحياة. نستطيع أن نرى الآن أنه بواسطة "الطاقة" ونهني بها حقيقة طاقة جبس، يمكن دفع التفاعلات قدماً. لذا عندما يصف علماء الكيمياء الحيوية ثلاثي فوسفات الأدينوسين بأنه جزيء عالي الطاقة، فإنما يقصدون أن له طاقة جبس عالية.

لجعل كل هذا يعمل، فإن على الخلية أن تكون قادرة على تكوين ثلاثي فوسفات الأدينوسين، مثلاً من ثنائي فوسفات الأدينوسين بواسطة عمل التميؤ بعكس الاتجاه.



ولكن، لهذا التفاعل $\Delta_r G^\circ$ غير مفضلة، وتساوي + ٣٠ كيلوجولاً/مول، ولهذا لن يحدث من تلقاء نفسه. كما في حالة تكوين رابطة الببتيد، يندفع تكوين ثلاثي فوسفات الببتيد طبيعياً بالازدواج مع تفاعل آخر، مثل تفاعل أكسدة الجلوكوز.

غالباً ما توصف هذه الأكسدة بأنها المصدر الأساسي " للطاقة " لكثير من النظم الحياتية ، بما فيها نحن. التفاعل الكلي هو :



ولهذا التفاعل $\Delta_r G^\circ$ قيمة سالبة جداً تساوي -٢٨٨٠ كيلوجول / مول. في الطبيعة ، يتزوج تأكسد مول واحد من الجلوكوز مع سلسلة معقدة من التفاعلات المحكومة بالإنزيمات لتكوين ٣٨ جزيئاً من ثلاثي فوسفات الأدينوسين من ثنائي فوسفات الأدينوسين ، وبهذه الطريقة ، يتولد جزيء ثلاثي فوسفات الأدينوسين اللازم في عمليات أخرى كثيرة في الخلية.

نحصل على السكريات ، مثل الجلوكوز ، من النباتات التي تصنعها من ثاني أكسيد الكربون والماء ، مطلقة الأكسجين في العملية. تكوين الجلوكوز بهذه الطريقة ، هو ببساطة عكس تفاعل الأكسدة المعطى أعلاه :



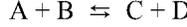
على أي حال ، لهذا التفاعل $\Delta_r G^\circ$ سالبة جداً ؛ لذا كيف يمكن أن نجعله ينطلق ؟. الجواب هو أن النباتات تستفيد من طاقة الضوء ، في عملية تسمى التمثيل الضوئي *photosynthesis* ، لدفع هذا التفاعل. تستخدم سلسلة من العمليات والتفاعلات المعقدة والدقيقة للحصول على الطاقة من الضوء واستخدامها لتكوين الجلوكوز. أتقن هذا المخطط طبيعياً على مدى آلاف السنين من التطور الذي أدى إلى النباتات الخضراء التي نعرفها اليوم.

ازدواج تفاعل غير مفضل مع آخر مفضل هو أمر حاسم في كيمياء الحياة. يمكننا فقط أن نعجب من الدقة والكفاءة التي حصل بها هذا الازدواج طبيعياً (سبحان الله).

(٨, ٥) الاتزان وسرعة التفاعل

Equilibrium and Rates of Reaction

لنفترض أن لدينا اتزاناً بين المتفاعلات A و B وبين النواتج C و D :



دعونا نبدأ بمجرد A و B ممتزجين معاً؛ سيتفاعلان بمعدل سرعة معين لتوليد بعض النواتج C و D. على كل حال، بمجرد أن يتكون هذان، سيتفاعلان معاً، وعن طريق التفاعل العكسي، سينتج المتفاعلات A و B.

كلما زاد ما يتكون من A و B، زادت سرعة التفاعل العكسي؛ وبالعكس، كلما زاد ما يتفاعل من C و D، صار التفاعل الأمامي أقل سرعة. نحن نعلم أنه أخيراً سنصل إلى نقطة التوازن، والتي عندها ستكون كل التراكيز ثابتة – لذا؟ فما حصل هو أن سرعتي التفاعل الأمامي والعكسي أصبحتا متساويتين. عندما تكون هذه هي الحال، فإنه بمجرد إزالة A و B بواسطة التفاعل الأمامي، فإنهما يتجددان بواسطة التفاعل العكسي بطريقة تجعل تركيزيهما لا يتغيران. لهذا فإن الاتزان هو وضع ديناميكي (حركي) – إنه لم يحدث أن توقف التفاعل، إنه مجرد أن معدلي التفاعل الأمامي والعكسي أصبحا متساويين، لذا يظهر أنه لا شيء يحدث.

يعيدنا هذا إلى كل موضوعات معدلات التفاعلات – وهو الشيء الذي تجاهلناه بعناية، أو تهربنا منه، حتى الآن. المشكلة أنه حتى لو كان التفاعل مفضلاً بمصطلحات الديناميكا الحرارية، بمعنى أن له $\Delta_r G^\circ$ سالبة جداً، فإن هذا لا يضمن حدوث التفاعل بمعدل ملاحظ.

على سبيل المثال، يصاحب تفاعل أكسدة الجلوكوز $\Delta_r G^\circ$ سالبة جداً، حوالي -2880 كيلوجول / مول، وحتى الآن يمكننا الخروج وشراء مسحوق الجلوكوز

الآمن لعلمنا أنه لن يحترق باللهب تلقائياً. التفاعل مجدي من ناحية الديناميكا الحرارية ، ولكنه بطيء جداً حركياً.

هناك تفاعلات أخرى مجدية من ناحية الديناميكا الحرارية وسريعة أيضاً. مثلاً ، معادلة الأحماض والقواعد (خاصة التفاعل في الوسط المائي $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$) وهو تفاعل مجدي من ناحية الديناميكا الحرارية وسريع جداً. حتى التفاعلات التي لها موقع اتزان قريب من المتفاعلات ، تستطيع الوصول للاتزان بسرعة. مثلاً ، لتفكك حمض الخل ethanoic acid ، ثابت اتزان يساوي 10^{-5} فقط ، ومع ذلك يحدث الاتزان بسرعة وبمجرد إذابة الحمض في الماء.

تميل التفاعلات التي تتضمن أيونات - بالأخص المختلفة الشحنات ، كما هو الحال في معالجة الأحماض والقواعد - إلى أن تكون سريعة جداً ، وبالمثل التفاعلات التي تتضمن انتقال بسيط للبروتون (مثل ، من حمض الخل للماء) تكون غالباً سريعة. على أي حال ، تميل التفاعلات التي تتضمن كسر وتكوين الروابط (للكربون) لأن تكون أكثر بطئاً.

في الفصل القادم ، سننظر للعوامل التي تضبط معدلات التفاعلات ، ونمضي قُدماً لنرى ما نستطيع أن نعطيه لنا دراسة معدلات التفاعلات حول ميكانيكية التفاعل.