

الباب الخامس

الاتزان الكيميائي

سرعة التفاعل الكيميائي :

تختلف سرعة التفاعل الكيميائي من تفاعل إلى آخر. فهناك تفاعلات تحدث بسرعة فائقة مثل انفجار المواد المفرقة والتفاعلات الأيونية كالتبادل والترسيب، كما أن هناك تفاعلات يلزم حدوثها وقتاً طويلاً. ومن أمثلتها التفاعلات التي تتم بين المواد العضوية فهي غالباً ما تتطلب عدة ساعات، بل وهناك تفاعلات تستغرق بضع سنوات مثل صدأ الحديد.

وتقدر سرعة التفاعل بمعدل التغير في التركيز الجزيئي لأحد المواد المتفاعلة. والمعروف أن المواد تتفاعل مع بعضها بنسب ثابتة، وعلى ذلك فإن معدل النقص في تركيز أحد المواد المتفاعلة يدل أيضاً على معدل النقص في تركيز باقي المواد الداخلة في التفاعل، وبالتالي فهو يدل أيضاً على سرعة تكون 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 يعني أن تركيز المواد الناتجة من التفاعل قد إزداد بمقدار 0.2 مولر في هذه الدقيقة، ومن ثم فإن سرعة هذا التفاعل في ذلك الوقت هي 0.2 مولر / دقيقة.

ويقاس معدل التغير الكيميائي أيضاً عن طريق قياس التغير في مولات المادة المتفاعلة، أو الناتجة من التفاعل في وحدة الحجم وفي وحدة الزمن.

العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :

هناك عوامل كثيرة تؤثر على سرعة التفاعل ومن أهمها طبيعة المواد المتفاعلة وحالتها وتركيزها ودرجة الحرارة ووجود عامل مساعد. وسنوضح تأثير كل من هذه العوامل فيما يلي :

1- طبيعة المواد المتفاعلة :

تتفاعل المواد الأيونية بسرعة كبيرة بينما تتفاعل المواد الجزيئية ببطء، ذلك لأن الجزيئات لا بد أن تتفكك أو أن يحدث لها بعض التغييرات قبل أن تتفاعل.

2- حالة المواد المتفاعلة :

إذا كانت المواد المتفاعلة من نفس الصنف (نظام متجانس) فإن ذلك يساعد على حدوث التفاعل، أما إذا كانت مخلوطاً من صنفين – مثل سائل وصلب أو غاز

وصلب أو سائلان لا يمتزجان... إلخ ، فإن التفاعل يحدث فقط عند السطح الفاصل بين الصنفين، ولذلك فإن التقليل يزيد من سرعة التفاعل. وإذا كان أحد الصنفين مادة صلبة فإن تكسيه إلى دقائق صغيرة يساعد على حدوث التفاعل بسرعة.

3- تأثير العوامل المساعدة :

هناك مواد تساعد على إنهاء بعض التفاعلات بسرعة. هذه المواد قد لا تدخل في التفاعل وقد تدخل في أحد مراحلها ولكنها في كل الأحوال تبقى في نهاية التفاعل على صورتها الأصلية، أي دون أن يتغير تركيبها الكيميائي. وتعرف هذه المواد بالمواد الحافزة أو العوامل المساعدة.

4- تأثير درجة الحرارة :

من الحقائق المعروفة أن جميع التفاعلات تقريباً تزداد سرعتها بازدياد درجة الحرارة، أعلن فانت هوف أن سرعة التفاعل تصل إلى ضعف قيمتها مقابل زيادة في درجة الحرارة قدرها 10 درجات مئوية. ويمكن تفسير ذلك كما يلي:

من البديهي أنه لكي يحدث تفاعل ما فلا بد لجسيمات (ذرات أو أيونات أو جزيئات) المواد المتفاعلة أن تتقابل مع بعضها، ويتم ذلك عن طريق التصادم ولكن هذا لا يعنى أن كل تصادم ينتج عنه تفاعل، إذ لا بد أن تحتوى الجسيمات المتصادمة على قدر من الطاقة يكفى لإحداث التفاعل. وبمعنى آخر فإن التفاعل يتم فقط عند اصطدام الجزيئات ذات الطاقة العالية والتي تسمى بالجزيئات النشطة. وعلى ذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من طاقة الجزيئات وكذلك من سرعتها وبالتالي يزيد من احتمال تصادمها مع بعضها، ويترتب على ذلك زيادة سرعة التفاعل.

5- تأثير التركيز :

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 العالمان فاج Wagge وجالد برج Guldberg صحة هذا الاستنتاج عملياً. وفي عام 1867 وضعوا قانون فعل الكتلة الذى ينص على أنه "عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة تفاعل كيميائى تناسباً طردياً مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة، كل مرفوع إلى أس يساوى عدد الجزيئات أو الأيونات الموضح فى معادلة التفاعل".

ويمكن وضع هذا القانون في صيغة رياضية. فإذا أخذنا التفاعل:



فإن سرعة التفاعل في أي وقت أثناء سيره تتناسب طردياً مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية للمادتين A و B. فإذا رمزنا للتركيز الجزيئي لكل مادة بكتابة صيغتها الكيميائية بين قوسين مربعين فإن :

$$v \propto [A] [B]$$

$$v = k [A] [B]$$

حيث v هي سرعة التفاعل، k تعرف بثابت السرعة.

وعندما يدخل أكثر من جزئ واحد لمادة ما في التفاعل فإن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز هذه المادة مرفوعاً لأس يساوي عدد الجزيئات المبين في معادلة التفاعل.



$$v = k [A] [A] [B] \quad \text{وعلى ذلك فإن :}$$

$$v = k [A]^2 [B] \quad \text{أي أن :}$$

وعموماً إذا كان عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل من A هو n ومن B

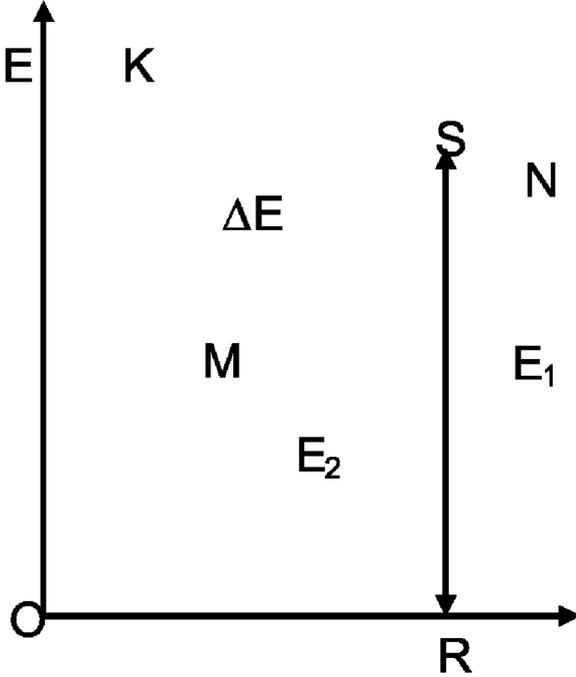
$$\text{هو } m \text{ فإن سرعة التفاعل تصبح : } v = k [A]^n [B]^m$$

حيث k - ثابت سرعة التفاعل، وتكون قيمة ثابتة عند نفس درجة الحرارة مهما اختلفت تركيزات المواد المتفاعلة وهو عبارة عن سرعة التفاعل، عندما يكون التركيز الفعال للمواد المتفاعلة مساوياً للوحدة. أي أن سرعة التفاعل لا تتوقف على كمية المواد المتفاعلة ولكنها تتوقف على عدد الجزيئات المشاركة في التفاعل. كما أن ثابت السرعة مقدار ثابت ولا يختلف باختلاف التركيز ولكنه يختلف باختلاف درجة الحرارة.

وإذا تتبعنا تفاعلاً ما أثناء سيره فإننا نلاحظ تناقص سرعته بمرور الزمن حيث إن تركيز المواد المتفاعلة يتناقص تدريجياً نتيجة لتحويلها إلى نواتج.

6- إثارة الجزيئات والذرات :

إن الجسيمات المثارة تتميز بطاقة كبيرة مختزنة، وبالتالي تكون لها قابلية كبيرة للتفاعل الكيميائي.



شكل (1): طاقة وضع جزئى ثنائى الذرية كدالة للمسافة بين النواتين

ويلاحظ من الشكل (1) الذى يمثل المنحى KMN، تغير طاقة الوضع الجزئى ثنائى الذرية بتغير المسافة بين نويات الذرات المكونه له ويمكن للجزيئات المثارة أن تتفكك إلى ذرات منفصلة وعندئذ تكون قدرتها على التفاعل أكبر ما يمكن ويمثل الخط SR الطاقة اللازمة لتفكك فإذا كانت رابطة الجزئ المتفاعل ضعيفة، تكون الطاقة (E_1) اللازمة لتفككه قليلة، وإذا كانت رابطة الجزئ الناتج من التفاعل قوية، تكون الطاقة الناتجة (المنبعثة) E_2 أعلى.

والفرق بين E_1 ، E_2 أى ΔE عبارة عن الطاقة المنبعثة عند التفاعل.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

وعموماً فإنه يجب أن نأخذ بعين الإعتبار أنه عندما تتفاعل جزيئات المواد A ، B فى تفاعل كيميائى، فإنه يلزمها حالة مبدئية من الإثارة، ويحدث ذلك بتأثير عوامل خارجية مثل التسخين إلى درجة حرارة عالية، التعرض لأشعة رونتجن، أو أشعة جاما، أو غيرها.

7- الوسط الذى يجرى فيه التفاعل :

ويؤثر نوع وسط التفاعل تأثيراً كبيراً على سريان التفاعلات الكيميائية وسرعتها. ففي كثير من الأحيان يكون تأثير وسط التفاعل كعامل حافز، كما أنه قد تتكون رابطة هيدروجينية بين جزيئات المذيب والمادة المذابة التى تقوم بالتفاعل،

ويكون لهذه الرابطة تأثير كبير يختلف من محلول لآخر فسرعة تفكك مركب ثلاثي نيترو حمض البنزويك في الماء عند 6 م تكون أكثر بمقدار 1050 مرة بالمقارنة بوسط الطولين (عند نفس درجة الحرارة).

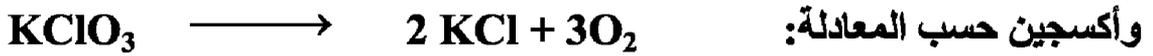
وقد وجد في التفاعلات الغازية أن إدخال غازات أخرى قليلة الميل للتفاعل الكيميائي (مثل النيتروجين في خليط التفاعل) تؤثر على سرعة ذلك التفاعل.

التفاعلات الإنعكاسية والاتزان الكيميائي

فإذا سخنت قطعة من الماغنسيوم في الهواء فإنها تشتعل وتتحول تماماً إلى

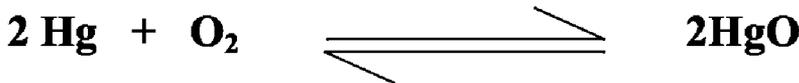


أما إذا سخن أكسيد الماغنسيوم فلا يمكن أن يتحول مرة أخرى إلى ماغنسيوم وأكسجين. وكذلك إذا سخنت كلورات البوتاسيوم فإنها تحلل تماماً إلى كلوريد بوتاسيوم



أما إذا سخن كلوريد البوتاسيوم في وجود الأكسجين فإنه لا يتحول مرة أخرى إلى كلورات بوتاسيوم. أي أن هذه التفاعلات لا يمكن أن تحدث إلا في اتجاه واحد فقط وتعرف بالتفاعلات غير الإنعكاسية (Irreversible reactions).

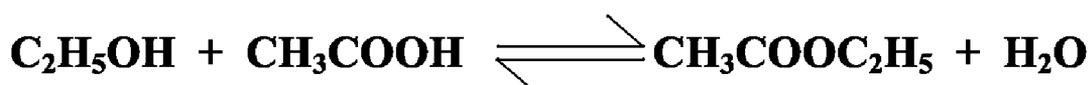
وهناك نوع آخر من التفاعلات يحدث دائماً في اتجاهين منعكسين ويعرف بالتفاعلات الإنعكاسية (Reversible reactions). فإذا سخن الزئبق في وجود الأكسجين فإن جزءاً منه يتحول إلى أكسيد الزئبق وإذا سخن أكسيد الزئبق فإن جزءاً منه يتحلل إلى زئبق وأكسجين. أي أنه في كلا الحالتين تتفاعل المواد الناتجة من التفاعل لتعطي مرة أخرى المواد الداخلة في التفاعل ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة :



أي أن التفاعل الإنعكاسي عبارة عن تفاعلين متضادين يحدثان في نفس الوقت. ويشير السهمان المعكوسان إلى حدوث التفاعل في اتجاهين منعكسين. ويطلق على التفاعل المتجه من اليسار إلى اليمين التفاعل الطردى كما يطلق على التفاعل المتجه من اليمين إلى اليسار بالتفاعل المضاد. وهناك أمثلة أخرى كثيرة، فإذا سخن الهيدروجين مع بخار اليود في إناء مغلق فإن جزءاً منهما يتحد ليعطي يوديد الهيدروجين. وكذلك إذا سخن يوديد الهيدروجين في إناء مغلق فإن جزءاً منه يتحلل إلى يود وهيدروجين، ويمكن تمثيل هذان التفاعلات بالمعادلة :



وأهم ما يميز التفاعلات العكسية هو أنها لا يمكن أن تتم إلى نهايتها ما لم تزال أحد المواد الناتجة من التفاعل، وهذا بديهي لأن المواد الناتجة من التفاعل تتفاعل تحت نفس الظروف لتعطي المواد الداخلة في التفاعل. ويمكن توضيح ذلك بالمثال الآتي : الكحول الإيثيلي يتفاعل مع حمض الخليك مكوناً خلاص الإيثيلي وماء حسب المعادلة :



تبعاً لهذه المعادلة لو أن واحد مول من الكحول تفاعل تماماً مع واحد مول من حمض الخليك لنتج عن ذلك واحد مول من خلاص الإيثيل وواحد مول من الماء. ولكنه وجد عملياً أنه عندما يتفاعل واحد مول من الكحول مع واحد مول من حمض الخليك فإنه في نهاية التفاعل يتكون 2/3 مول من خلاص الإيثيل و 2/3 مول من الماء. ويتبقى 1/3 مول من الكحول و 1/3 مول من حمض الخليك – مهما أعطينا التفاعل من وقت. وبنفس الطريقة إذا أضيف واحد مول من الماء إلى واحد مول من خلاص الإيثيل فإن التفاعل يسير في اتجاه السهم ناحية اليسار وفي النهاية نجد أن 1/3 مول من الكحول و 1/3 مول من حمض الخليك قد تكونا وتبقى 2/3 مول من خلاص الإيثيل و 2/3 مول من الماء لم يتفاعلا. أي أنه سواء بدأنا بكحول وحمض أو باستر وماء فإن التفاعل لا يكون كاملاً وفي النهاية نحصل على خليط له نفس التركيب.

ويمكن تفسير ذلك في ضوء قانون فعل الكتلة، فإذا بدأنا بكحول وحمض الخليك فإن سرعة التفاعل الطردى تقل تدريجياً نظراً للنقص المستمر في تركيز كل من الحمض والكحول. أما سرعة التفاعل المضاد فإنها تزداد تدريجياً نظراً للإزداد المستمر في تركيز كل من الماء وخلاص الإيثيل. وعند لحظة معينة تصبح سرعة التفاعل الطردى مساوية لسرعة التفاعل المضاد وبعد ذلك يبقى تركيب الخليط ثابتاً لا يتغير بمرور الوقت. وهنا يقال أن التفاعل قد أصبح في حالة إتزان كيميائي كما هو موضح بالشكل (2). وإذا بدأنا بخلاص الإيثيل والماء فإننا سنصل إلى نفس حالة الإتزان ويكون المخلوط له نفس التركيب.



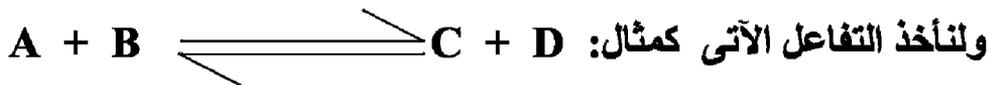
شكل (2): رسم تخطيطى للتفاعلات العكسية وحالة الاتزان

ويمكن تمثيل ذلك بيانياً. ففي الشكل يبين المنحنى العلوى النقص المستمر فى تركيز حمض الخليك أثناء حدوث التفاعل الطردى وهذا مقياس للتغير فى سرعة هذا التفاعل. كما يبين المنحنى السفلى الإزدياد المستمر فى تركيز حمض الخليط أثناء حدوث التفاعل المضاد ويعتبر هذا أيضاً مقياس للتغير فى سرعة هذا التفاعل. ويمثل التقاء المنحنيين الوصول إلى حالة الإتزان حيث تصبح سرعة كل من التفاعلين متساوية ويصبح تركيز حمض الخليك ثابتاً.

ويجب أن نتذكر دائماً أنه عند الوصول إلى حالة الإتزان يبقى تركيز الخليط المتزن ثابتاً لأن التفاعل قد توقف بل لأن هناك تفاعلان منعكسان يسيران بسرعة واحدة.

تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات الإنعكاسية

يمكن أن نصف حالة الإتزان الكيميائى للتفاعلات الإنعكاسية بصيغة رياضية وذلك بتطبيق قانون فعل الكتلة على هذه التفاعلات وهى فى حالة الإتزان.



حيث A و B هى المواد الداخلة فى التفاعل الطردى و C و D المواد الناتجة من هذا التفاعل والعكس بالنسبة للتفاعل المضاد. فى أى لحظة أثناء التفاعل فإن سرعة التفاعل الطردى V_1 تتناسب طردياً مع تركيز كل من A و B. وبالمثل سرعة التفاعل المضاد V_2 تتناسب طردياً مع تركيز كل من C و D. أى أن:

$$V_1 = K_1 [A] [B] \quad \text{و} \quad V_2 = K_2 [C] [D]$$

حيث k_1 و k_2 ثابتى السرعة للتفاعل الأمامى والخلفى على الترتيب. وعند الوصول إلى حالة الإتزان تتساوى سرعتى كل من التفاعلين. أى أن :

$$K_1 [A] [B] = K_2 [C] [D]$$

$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{إذن :}$$

وبما أن كلا من k_1 و k_2 مقدار ثابت فإن النسبة بينهما تكون أيضاً مقدراً ثابتاً نرسم له بالرمز K . أى أن :

$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]} = K$$

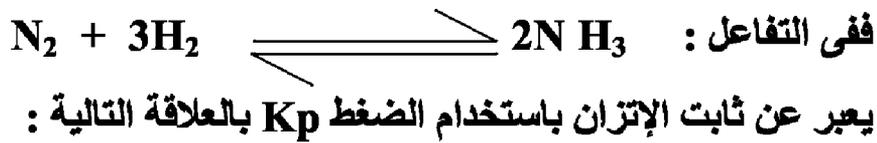
حيث $[A]$ و $[B]$ و $[C]$ و $[D]$ تمثل تركيزات المواد المتفاعلة عندما يكون التفاعل فى حالة إتزان ، وتعرف K بثابت الإتزان، ويمكن وضع المعادلة الأخيرة فى صورة عامة، فإذا كان لدينا التفاعل: $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$ فإنه عند الوصول إلى حالة الإتزان يكون :

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K$$

والمعادلة الأخيرة هى صورة عامة لقانون فعل الكتلة عند تطبيقها على التفاعلات الإنعكاسية وهى فى حالة الإتزان ولذلك فهى تعرف أيضاً بقانون الإتزان الكيمى. ويمكن التعبير عن هذا القانون بالعبارة الآتية : " عند الوصول إلى حالة الإتزان الكيمى فى تفاعل إنعكاسى، وعند درجة حرارة ثابتة، فإن حاصل ضرب تركيزات المواد الناتجة من التفاعل مقسوماً على حاصل ضرب تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل يساوى مقدراً ثابتاً، على أن يكون تركيز كل مادة مرفوعاً إلى أس يساوى عدد جزيئات (أو أيونات) المادة المبين فى معادلة التفاعل".

ومن ذلك يتضح أنه مهما كان تركيز المواد المتفاعلة فإن التفاعل ينظم نفسه بحيث تبقى قيمة K ثابتة. ومن البديهي أن قيمة K تتوقف على نوع التفاعل وهى تساوى النسبة بين ثابتى السرعة للتفاعل الأمامى والتفاعل الخلفى. فإذا كانت قيمة K

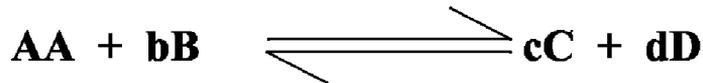
كبيرة فإن هذا يعنى أن التفاعل يميل إلى الإتجاه الطردى أكثر من الإتجاه المضاد، وعند حالة الإتزان يكون تركيز المواد الناتجة من التفاعل كبيراً بالنسبة لتركيز المواد المتبقية (الداخلة فى التفاعل). فإذا كنت قيمة K كبيرة جداً فإن هذا يعنى أن التفاعل الطردى يتم تقريباً إلى نهايته فى حين أن التفاعل المضاد يمكن إهماله. والعكس صحيح فإذا كانت K صغيرة جداً فإن التفاعل الإنعكاسى يكون هو السائد، أما التفاعل الطردى فيمكن إهماله. أما إذا كانت قيمة K تساوى واحد أو قريبة من ذلك فإن التفاعل يحدث فى الإتجاهين بقدر كبير. ويجب ملاحظة أن قيمة K تتوقف على درجة الحرارة وذلك لأن درجة الحرارة تؤثر بدرجة مختلفة على سرعتى التفاعلين المتضادين. وأما فى حالة التفاعلات التى تحدث بين الغازات، تتناسب تركيزاتها تناسباً طردياً مع الضغوط الجزئية، ولذلك يعوض عن التركيز بالضغوط الجزئية.



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

العلاقة بين ثابت الاتزان باستخدام التركيز K_c . وثابت الاتزان باستخدام الضغط K_p

نفرض أنه لدينا تفاعلاً غازياً انعكاسياً بين مادة تركيزها الإبتدائى aA ، ومادة أخرى تركيزها الإبتدائى bB ، لتكوين نواتج التفاعل ذات التركيز cC ، dD وكانت ضغوطها الجزئية P_A^a ، P_B^b ، P_C^c ، P_D^d على الترتيب:



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام التركيز بالعلاقة التالية :

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

وحيث إنه من المعادلة العامة للغازات، يتناسب تركيز الغاز تناسباً طردياً مع

$$P = \frac{n}{V} RT = CRT \quad \text{ضغط الجزئ فإن :}$$

وباستخدام تعبير الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة :

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

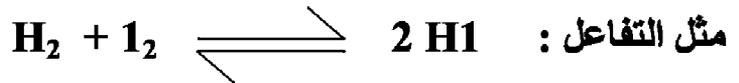
$$K_p = \frac{(C_C RT)^c (C_D RT)^d}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b}$$

$$K_p = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \frac{(RT)^c \cdot (RT)^d}{(RT)^a (RT)^b}$$

$$= K_C \cdot (RT)^{(c+d) - (a+b)}$$

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

فإذا كانت عدد الجزيئات المتفاعلة يساوى عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل



$$K_C = K_p \quad \text{كانت } n = 0 \text{ وتصبح}$$

أما إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة عدد الجزيئات أى أن : $(c+d) > (a+b)$

فإن (Δn) تكون موجبة، وبالتالي $K_p > K_C$ عديداً. وإذا حدث نقص فى

عدد الجزيئات $(a+b) > (c+d)$ فإن (Δn) تكون سالبة، وتصبح $K_C > K_p$.

مثال : فى التفاعل المتزن التالى عند 400 م :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

كانت $K_C = 0.507$ إ حسب K_p للتفاعل ؟

$$K_p = K_C (RT)^n \quad \text{الحل :}$$

$$= 0.507 (0.0821 \times 673)^{(2-4)}$$

$$K_p = 1.66 \times 10^{-4}$$

خصائص ثابتى الاتزان K_C , K_P

يشار عادة لثابت الإتزان K_P أو K_C وبالثابت التقليدى (classical constant) وذلك لتميزهما عن ثابت الإتزان الديناميكي الحرارى، الذى يعبر فيه بالفعالية بدلاً من التركيز:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

وتتطابق معادلات K_C , K_P على الأنظمة التى تشتمل على غازات مثالية، وفيما يلى بعض خصائص ثابتى الإتزان:

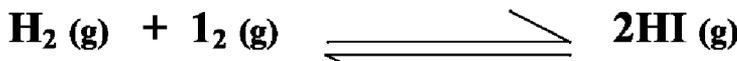
(i) تكون التعبيرات الخاصة بالثابتين K_C , K_P صحيحة فقط عند الإتزان. وبعبارة أخرى يكون التعبير بالنسبة K_C أو K_P ثابتة، عندما تستعمل فقط قيم الضغوط أو التركيزات الخاصة بعملية إنعكاسية والتى ترادف نقطة الإتزان. وبذلك فإن ثابت الإتزان بالنسبة لتفاعل لا يعتمد على التركيزات الابتدائية للمواد المتفاعلة، أو الناتجة عنه وبصرف النظر عن إختلاف التركيزات أو الضغوط الابتدائية عند نفس درجة الحرارة.

(ii) يتغير ثابت الإتزان فقط بتغير درجة حرارة التفاعل، ويكون ثابتاً عند درجة حرارة ثابتة.

(iii) يمكن من معرفة قيم K_C , K_P تحديد المدى الذى يمكن أن يسرى إليه تفاعل معين عند ظروف معطاه. وتدل القيم الكبيرة للثابتين K_C , K_P أن مدى تكوين المنتج يكون كبيراً، وأن إتجاه التفاعل يكون أكثر ناحية الجانب الأيمن من المعادلة. ومن ناحية أخرى فإنه إذا كانت قيم K_C , K_P صغيرة يكون تكوين المنتج قليلاً، وأن إتجاه التفاعل يكون أكثر ناحية الجانب الأيسر من المعادلة.

(iv) من الممكن التنبؤ كمياً بتأثير تغيير تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل على مدى التفاعل.

ولندرس مثلاً التفاعل التالى :



عند درجة حرارة ثابتة، حيث تتحدد K_P لهذا التفاعل من العلاقة التابعة:

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

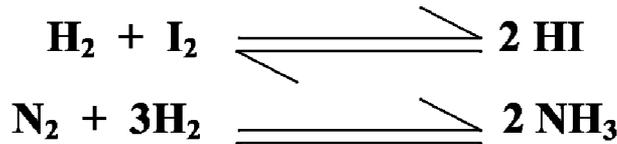
ولنعبر أن الإتزان سوف يختل بإضافة H_2 عند درجة حرارة ثابتة، نتيجة لزيادة ضغط الهيدروجين، وحيث أن K_p ثابتة عند جميع الضغوط، فإنه لكي يمكن الحفاظ على ثبات قيمة K_p ، يجب تعويض الزيادة في الضغط الجزئي للهيدروجين. ويتأتى ذلك بنقص الضغط الجزئي لليود، وزيادة الضغط الجزئي ليوديد الهيدروجين.

وللوصول إلى ذلك يجب أن يحدث تفاعل بين اليود والهيدروجين ليعطى زيادة من يوديد الهيدروجين، وتستمر العملية حتى يعود ثابت الإتزان إلى قيمته الأصلية وسوف تؤدي إضافة اليود بدلاً من الهيدروجين إلى حدوث نفس الظاهرة، ومن ناحية أخرى فإنه إذا أضيف يوديد الهيدروجين، فإن بسط معادلة ثابت الإتزان سوف يزداد، وبالتالي فإنه يجب أن تحدث زيادة في قيمة مقام المعادلة نتيجة لتفكك يوديد الهيدروجين لتكوين H_2 ، I_2 وذلك للحفاظ على قيمة K_p ثابتة.

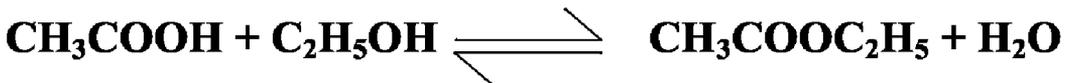
حالات الاتزان الكيميائي

يمكن أن تميز بين ثلاث حالات للاتزان الكيميائي وهي :

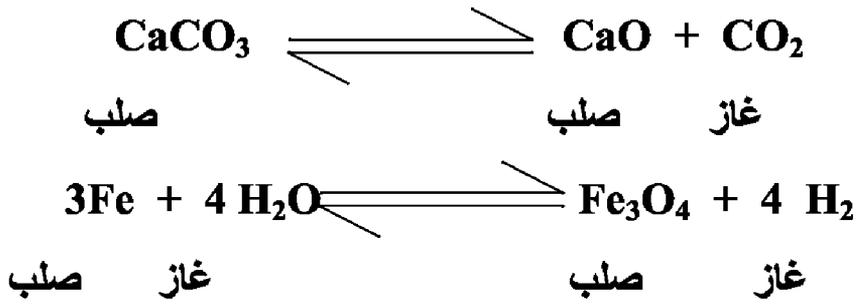
(a) الاتزان المتجانس : ويختص هذا النوع بالتفاعلات التي تتم في وسط متجانس (أى التفاعلات المتجانسة) حيث تكون جميعاً لمواد المتفاعلة من نفس الصنف (سوائل أو غازات). ومن أمثلة الاتزان المتجانس في الحالة الغازية ما يلي :



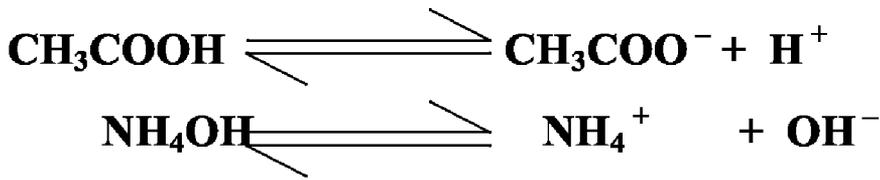
ومن أمثلة الاتزان المتجانس في الحالة السائلة تفاعل الكحول مع حمض الخليك:



(b) الاتزان غير المتجانس : ويختص هذا النوع بالتفاعلات غير المتجانسة حيث لا تكون جميع المواد المتفاعلة من نفس الصنف، فقد يكون بعضها صلباً والبعض الآخر سائلاً أو غازياً ومن أمثلة هذه التفاعلات ما يلي :



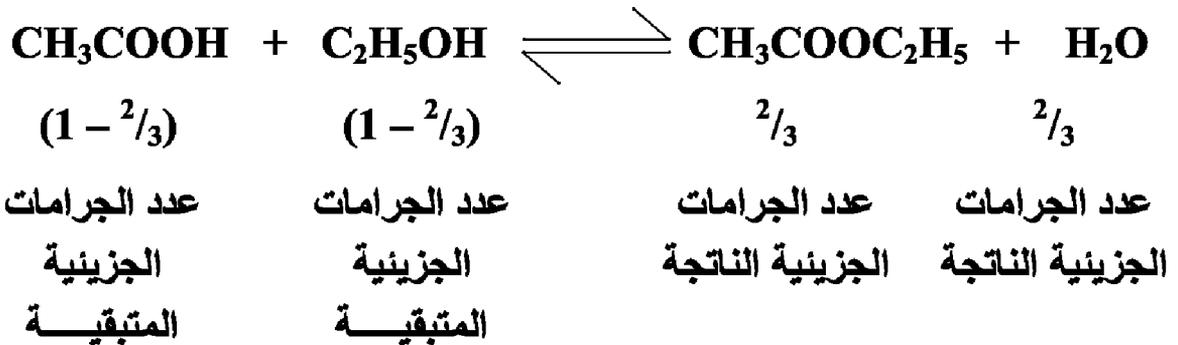
(C) الاتزان فى المعاليل الإلكتروليتية : ويشمل هذا النوع تأين الأحماض والقواعد والتفاعلات الأيونية ومن أمثلتها :



أمثلة

مثال (1): فى تجربة لتحضير خلات الإيثيل أضيف واحد جرام - جزئ من حمض الخليك إلى واحد جرام - جزئ من الكحول الإيثيلى وعند نهاية التفاعل (حالة الإتزان) وجد أنه قد تكون 2/3 جرام - جزئ من خلال الإيثيل و 2/3 مول من الماء. احسب ثابت الإتزان لهذا التفاعل؟

الحل: لحل هذه المسألة تكتب معادلة التفاعل ويكتب تحتها بيانات المسألة عند حالى الاتزان كالاتى :



فإذا فرضنا أن حجم المخلوط يساوى V لتر فإن التركيزات الجزئية للمواد المتزنة تكون كالاتى : M

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - 2/3)/V = (1/3)/V$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = (1 - 2/3)/V = (1/3)/V \quad \text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = (1 - 2/3)/V = (2/3)/V \quad \text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (2/3)/V \quad \text{M}$$

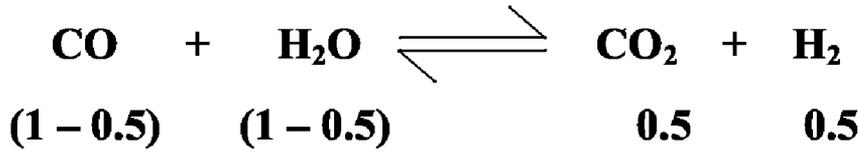
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$= \frac{(2/3)/V \times (2/3)/V}{(1/3)/V \times (1/3)/V} = 4$$

مثال (2): وجد في تجربة عملية أنه إذا تفاعل واحد مول من أول أكسيد الكربون مع واحد مول من بخار الماء عند 850 م⁵ فإنه في نهاية التفاعل (عند حالة الإتزان) يتكون 0.5 مول من ثاني أكسيد الكربون و 0.5 مول من الهيدروجين. احسب ثابت الإتزان لهذا التفاعل عند تلك الدرجة؟

الحل: تكتب معادلة التفاعل وتدون تحتها بيانات المسألة عند حالة الاتزان

كالآتي :



فإذا فرضنا أن حجم المخلوط يساوي V لتر فإن تركيزات المواد المتزنة تكون

كالآتي:

$$[\text{CO}] = (1 - 0.5)/V = 0.5/V \quad \text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (1 - 0.5)/V = 0.5/V \quad \text{M}$$

$$[\text{CO}_2] = 0.5 / V \quad \text{M}$$

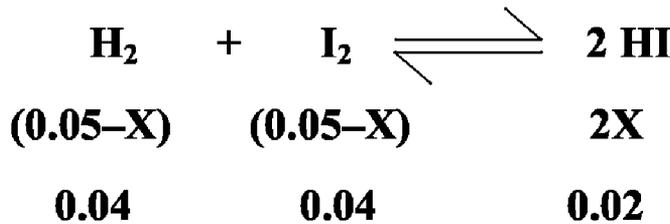
$$[\text{H}_2] = 0.5 / V \quad \text{M}$$

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

$$= \frac{0.5/V \times 0.5/V}{0.5/V \times 0.5/V} = 1$$

مثال (3): خالط 0.05 جرام - جزئ من بخار اليود مع 0.05 جرام - جزئ من الهيدروجين في حجم مقداره واحد لتر عند درجة حرارة معينة. وعند نهاية التفاعل (عند حالة الاتزان) وجد أنه قد تحول 20% من المواد المتفاعلة إلى يوديد هيدروجين. إحسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل عند نفس درجة الحرارة؟

الحل: نكتب أولاً معادلة التفاعل :



في هذه المسألة لم يذكر عدد الجرامات الجزيئية المتفاعلة من اليود أو الهيدروجين ولذلك نفرض أنها تساوي x ومن المعادلة يتضح أن عدد الجرامات الجزيئية المتكونة من يوديد الهيدروجين هو 2x. وقد ذكر في المسألة أن 20% من المواد المتفاعلة قد تحول إلى يوديد هيدروجين ومن هنا يمكن حساب قيمة x كالآتي:

$$x = \frac{20}{100} \times 0.05 = 0.01 \text{ mole}$$

تعوض عن قيمة x في البيانات المدونة تحت معادلة التفاعل. بما أن حجم المخلوط يساوي واحد لتر إذن التركيزات الجزيئية تساوي عدد الجرامات الجزيئية أي أن :

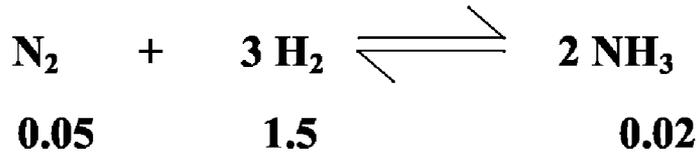
$$[\text{H}_2] = 0.04 \text{ M}, [\text{I}_2] = 0.04 \text{ M}, [\text{HI}] = 0.02 \text{ M}$$

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \\
 &= \frac{(0.02)^2}{0.04 \times 0.04} = 0.25
 \end{aligned}$$

مثال (4): في إحدى التجارب العملية لتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين وجد أنه عند درجة حرارة معينة يحتوى لتر واحد من الخليط المتزن على 0.02 مول من الأمونيا و 0.5 مول من النيتروجين و 1.5 مول من الهيدروجين. إحسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل عند نفس درجة الحرارة؟

الحل: نكتب معادلة التفاعل وندون تحتها بيانات المسألة عند حالة الاتزان

كالآتي:



الأعداد المدونة أسفل التفاعل تمثل التركيزات الجزيئية عند حالة الاتزان. أي

أن :

$$[\text{N}_2] = 0.05 \text{ M} \cdot [\text{H}_2] = 1.5 \text{ M} \cdot [\text{NH}_3] = 0.02 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \\ &= \frac{(0.02)^2}{(0.05)(1.5)^3} = 2.37 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي

قاعدة لو تشاتيليه (Le Chatellier)

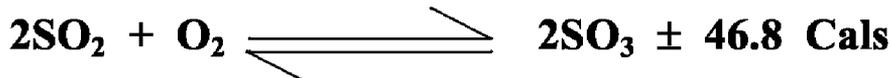
قد يبدو لأول وهلة أن جميع العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل من شأنها أن تؤثر على حالة الاتزان. ولكن هذا غير صحيح. فلقد سبق أن بينا أنه في حالة الإتزان تكون سرعة التفاعلين المتضادين متساوية. فمن البديهي إذن أن العوامل التي تؤثر على حالة الاتزان هي فقط تلك العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعلين المتضادين بدرجة مختلفة ولذلك فهي تؤثر على وضع الاتزان. أما حالة المادة فلا تؤثر على وضع الاتزان لأنها تؤثر على كلا التفاعلين المتضادين بنفس الدرجة.

ولقد وضع لو تشاتيليه قاعدة عامة يمكن بتطبيقها معرفة تأثير العوامل المختلفة على سير واتجاه التفاعلات المتزنة. وتنص هذه القاعدة على أنه "كان هناك تفاعل ما في حالة اتزان فإنه عند إحداث تغيير في أحد العوامل المؤثرة على حالة الاتزان – كدرجة الحرارة أو الضغط أو التركيز – فإن التفاعل يسير في الإتجاه المضاد

لهذا التغير لكي يلاشى من أثره ويصل إلى حالة إتزان جديدة". وفيما يلي نوضح تأثير كل عامل على حده:

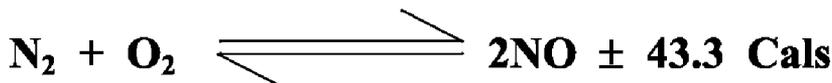
1- تأثير درجة الحرارة : يتوقف تأثير درجة الحرارة على التفاعلات المتزنة على ما إذا كان التفاعل طارداً للحرارة أو ماصاً للحرارة ولتوضيح ذلك سنأخذ المثالين التاليين:

(a) تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين حسب المعادلة.



يتضح من هذه المعادلة أن التفاعل الطردى طارد للحرارة بينما التفاعل المضاد ماص للحرارة. فإذا رفعت درجة الحرارة فإن الإتزان يختل. وتطبيقاً لقاعدة لوتشاتيليه فإن التفاعل يسير في الإتجاه المضاد للتغير - أى فى إتجاه التفاعل الماص للحرارة - وعلى ذلك تتفكك بعض جزيئات ثالث أكسيد الكبريت إلى ثاني أكسيد كبريت وأكسجين حيث تمتص كمية من الحرارة لتلاشى الإرتفاع فى درجة الحرارة. وبمعنى آخر فإن إرتفاع درجة الحرارة فى هذا التفاعل يقلل من نسبة ثالث أكسيد الكبريت فى الخليط المتزن. والعكس صحيح فانخفاض درجة الحرارة يجعل التفاعل يسير فى الإتجاه الطارد للحرارة أى فى إتجاه تكوين ثالث أكسيد الكبريت.

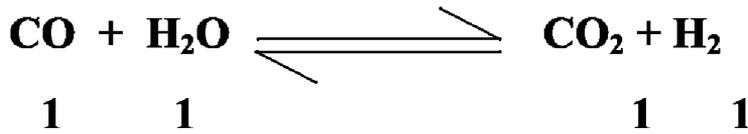
(b) إتحاد الأكسجين والنيتروجين لتكوين أكسيد النيتريك حسب المعادلة.



من هذه المعادلة يتضح أن التفاعل الطردى ماص للحرارة بينما التفاعل المضاد طارد للحرارة. فإذا رفعت درجة الحرارة فإن التفاعل يسير فى الإتجاه الطردى حيث يتكون أكسيد النيتريك وتمتص كمية من الحرارة تعوض التأثير الخارجى وبذلك يساعد رفع درجة الحرارة على حدوث التفاعل الطردى، أى على زيادة نسبة NO فى الخليط المتزن، والعكس صحيح بالنسبة لخفض درجة الحرارة.

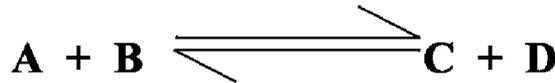
ويمكن تلخيص تأثير درجة الحرارة على التفاعلات المتزنة كما يلي : رفع درجة الحرارة يجعل وضع الاتزان ينتقل فى إتجاه التفاعل الماص للحرارة. كما أن خفض درجة الحرارة يجعل وضع الاتزان ينتقل فى إتجاه التفاعل الطارد للحرارة.

الحالة الثالثة : التفاعل لا يصحبه تغير في عدد الجزيئات - مثال ذلك :



في هذا التفاعل نجد أن عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل يساوي عدد الجزيئات الناتجة منه. أي أن التفاعل في كلا الإتجاهين لا يصحبه تغير في الضغط وعلى ذلك فإن تغير الضغط الواقع على النظام يؤثر على التفاعل الطردى بقدر ما يؤثر على التفاعل المضاد والنتيجة هي أن تغير الضغط لا يؤثر على وضع الإتزان.

3 - تأثير التركيز (إضافة أو إزالة أحد مواد النظام المتزن): إذا كان لدينا التفاعل:



فإنه في حالة الاتزان تكون قيمة الكسر $\frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$ مقداراً ثابتاً يساوي K

(ثابت الاتزان) بفرض ثبوت درجة الحرارة.

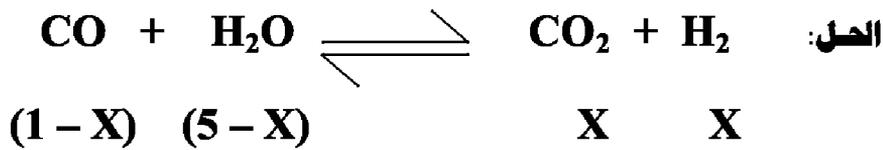
ومعنى هذا أنه مهما تغيرت تراكيزات المواد المتفاعلة فإن التفاعل ينظم نفسه بحيث تبقى قيمة الكسر مساوية لقيمة K. فلو أننا أضفنا كمية من المركب A إلى التفاعل وهو في حالة اتزان فإن الاتزان يختل لأن قيمة الكسر ستتغير ولكي يعود التفاعل إلى حالة الاتزان لابد أن تعود قيمة الكسر مساوية لقيمة K ولكي يحدث ذلك فإن كمية من A تتفاعل مع كمية مكافئة من B حيث يتكون كمية مكافئة C وأخرى من D وتكون النتيجة أن تقل نسبة B في الخليط المتزن في حين تزداد نسبة كل من C و D. أي أن الاتزان ينتقل جهة اليمين. ومن الواضح أن نفس التأثير سيحدث لو أننا أضفنا كمية من B بدلاً من A.

كذلك لو أزلنا كمية من المركب C أو D من النظام المتزن فإن الإتزان يختل وذلك تتفاعل كمية من A مع كمية من B ليعوضان بعض النقص في C أو D.

مثال : رأينا في المثال رقم (2) من الأمثلة السابقة أنه إذا تفاعل واحد مول

من أول أكسيد الكربون مع واحد مول من الماء فإن 50% من هذه المواد يتحول إلى ثاني أكسيد كربون وهيدروجين حيث كانت K تساوى واحد. والآن إذا تفاعل واحد

مول من أول أكسيد الكربون مع 5 مول من الماء فماذا تكون نسبة تحول أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون ؟



نفرض أن X مول من أول أكسيد الكربون يتفاعل مع X مول من الماء حيث يتكون X مول من ثاني أكسيد الكربون و X مول من الهيدروجين. فإذا فرضنا أن حجم المخلوط يساوي V فإن التركيزات تكون كالتالي:

$$[\text{CO}] = \frac{(1-X)}{V}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{(5-X)}{V}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{X}{V}, \quad [\text{H}_2] = \frac{X}{V}$$

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

$$\frac{X}{V} \times \frac{X}{V}$$

$$\frac{\quad}{\frac{(1-X)}{V} \times \frac{(5-X)}{V}} = 1$$

$$X^2 = 5 - 6X + X^2$$

$$\therefore X = \frac{5}{6} = 0.83 \text{ mole تقريباً}$$

$$\text{نسبة التحول} = \frac{0.83}{1} \times 100 = 83\%$$

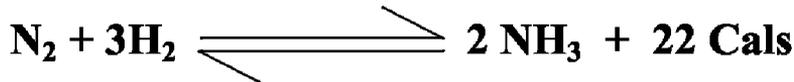
أى أن نسبة تحول أحد المواد المتفاعلة تزداد بازدياد تركيز المواد المتفاعلة الأخرى.

4- تأثير العامل المساعد : العامل المساعد يساعد على زيادة سرعة التفاعل. ولكنه في حالة التفاعلات العكسية لا يؤثر على وضع الإتزان. ذلك لأنه يؤثر على سرعة كل من

التفاعلين المتضادين بنفس القدر وبالتالي فإن العامل المساعد يعمل فقط على تقليل الزمن اللازم لحدوث حالة الإتزان.

تحضير النشادر فى الصناعة - تطبيق على قاعدة لوتشاتيليه :

يحضر النشادر فى الصناعة بعدة طرق، منها طريقة تعتمد على إتحاد النيتروجين مع الهيدروجين حسب المعادلة:



عند درجة الحرارة العادية لا يتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين ولكنه فى وجود شرارة كهربائية تتكون نسبة صغيرة من النشادر. وذلك يرجع إلى أن الشرارة الكهربائية لا تعمل فقط على تكوين النشادر بل تساعد فى نفس الوقت على تفككها - أى أن التفاعل من النوع العكسى.

ولكى يمكن تحضير النشادر بكفاءة عالية فإنه يجب أن نجعل التفاعل يسير فى الإتجاه الطردى بقدر الإمكان (أى نجعل الاتزان ينتقل جهة اليمين) ويمكن تحقيق ذلك تحت الظروف التالية :

1- خفض درجة الحرارة : نلاحظ أن التفاعل طارد للحرارة، ولذلك فإن خفض درجة الحرارة يساعد على حدوث التفاعل فى الإتجاه الطردى. وتوضح المنحنيات المبينة فى الشكل أن نسبة النشادر فى الخليط المتزن تقل بارتفاع درجة الحرارة، وفى الصناعة تستخدم درجة حرارة تتراوح بين 400 و 500 م. لأنه عند درجات حرارة أقل من ذلك يسير التفاعل ببطء شديد.

2- زيادة الضغط : توضح معادلة التفاعل أن عدد الجزيئات الناتجة أقل من عدد الجزيئات الداخلة فى التفاعل ولذلك فإن زيادة الضغط تساعد على زيادة نسبة الأمونيا فى الخليط المتزن، ويتبين ذلك أيضاً من المنحنيات الموضحة فى الشكل.

3- إزالة ناتج التفاعل : يمكن أن نجعل التفاعل يسير باستمرار من اليسار إلى اليمين بإزالة النشادر الناتج أولاً بأول، ويتم ذلك فى الصناعة عن طريق الإسالة.

4- استخدام عامل مساعد : نظراً لأن التفاعل بطئ فإنه يستخدم عامل مساعد مثل أكسيد الحديد حيث يمكن الوصول إلى حالة الاتزان فى دقائق.

تطبيقات مبدأ لوشاتلييه على الإتزان الفيزيائي

(1) تأثير الضغط على الذوبانية : إذا وضع محلول غازي في حالة إتزان مع الغاز نفسه في أسطوانة عليها مكبس ثم أثرنا بضغط على المحلول والغاز المتزن معه، فإننا سوف نلاحظ حدوث نقص في حجم الغاز أي أنه لكي لا يتغير ضغط الغاز نتيجة لتحريك المكبس إلى أسفل، فإن ذوبانية الغاز تزداد في المحلول. والعكس صحيح، أي أنه إذا حركنا المكبس إلى أعلى فإن حجم الغاز سوف يزداد ولكن لا يقل ضغط الغاز، فإن ذوبانية الغاز سوف تقل في المحاليل.

وبالمثل بالنسبة لذوبانية مواد صلبة في مذيب، فإذا كانت الذوبانية مصحوبة بنقص في الحجم، فإن الذوبانية تزداد بزيادة الضغط المؤثر. أما إذا كانت الذوبانية مصحوبة بزيادة في الحجم فإن الذوبانية سوف تقل بزيادة الضغط.

(2) تأثير الحرارة على الذوبانية : حيث إن ذوبان نترات البوتاسيوم في الماء عملية ماصة للحرارة، فإنه إذا تعرض محلول مركز من نترات البوتاسيوم في حالة إتزان مع نترات البوتاسيوم الصلبة للتسخين، فإن التغير الذي سوف يحدث للنظام لكي يلاشى تأثير الحرارة المكتسبة هو زيادة ذوبانية نترات البوتاسيوم.

وبعبارة أخرى فإن ذوبانية جميع المواد التي يصحب ذوبانها إمتصاص حرارة، سوف تزداد برفع درجة الحرارة. أما المواد التي يصحب ذوبانها إنبعاث حرارة مثل الصودا الكاوية وخلات الكالسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم، فإن ذوبانيتها سوف تزداد عند خفض درجة الحرارة.

(3) تأثير الضغط على درجة إنصهار الثلج : إن درجة إنصهار الثلج تنقص عند ضغوط عالية، والجدير بالذكر أن تحول الماء إلى ثلج يصحبه زيادة في الحجم (حجم واحد مول من الماء عند درجة الصفر المنوى وضغطه واحد جو مساوي 18 ml وإذا تحول إلى ثلج يصبح حجمه 19.26 ml).

فإذا وضع خليط من الثلج والماء عند درجة الصفر المنوى وضغط واحد جو في أسطوانة بها مكبس محكم بحيث يزداد الضغط على الخليط، فإن الحجم سوف ينقص نتيجة لإنصهار الثلج. أو بعبارة أخرى فإنه عند درجة الحرارة الثابتة (صفر⁵م) سوف يحاول النظام التقليل من تأثير الضغط طبقاً لمبدأ لوشاتلييه. أو بعبارة أخرى سوف تنقص درجة إنصهار الثلج بزيادة الضغط الواقع عليه.

تطبيقات مبدأ لوشاتلييه على الاتزان الكيميائي

(1) تأثير التغير في درجة الحرارة : طبقاً لمبدأ لوشاتلييه، يقاوم التفاعل الكيميائي المتزن التأثير الحراري، وذلك بإزاحة التفاعل في الناحية التي يحدث فيها إمتصاص للحرارة. ومن ناحية أخرى إذا برد مخلوط التفاعل عند الإتزان، فإن التفاعل سوف يزاح في الناحية التي تنبعث منه فيها حرارة



وفيه يكون تفاعل تكوين الأمونيا طارداً للحرارة، وعكس هذا التفاعل ماص للحرارة وعند الاتزان يسرى التفاعلات الطردى والمضاد بنفس المعدل، بحيث إن الحرارة الناتجة من التفاعل الطردى سوف تمتص في التفاعل المضاد، ولا يلاحظ أى تغيير حرارى.

ويؤدى تسخين النظام المتزن إلى إزاحة الاتزان ناحية اليسار ونقص قيمة K_p وإذا برد النظام فإن الاتزان سوف يزاح ناحية اليمين وتزداد قيمة K_p ، وفى التفاعل المتزن الذى تكون فيه قيمة حرارة التفاعل ضئيلة جداً فإن قيمة ثابت الاتزان تتأثر تأثيراً بسيطاً بتغير درجة الحرارة.

(2) تأثير التغير في التركيز : من المعلوم أنه عند الاتزان يكون عدد من تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل موجوداً فى وسط التفاعل، ففي التفاعل التالى عند درجة حرارة ثابتة:



$$K_C = \frac{(\text{C})(\text{D})}{(\text{A})(\text{B})} \quad \text{تكون قيمة ثابت الاتزان باستخدام التركيز هي :}$$

وعند إضافة كميات إضافية من A أو B فإن الاتزان سوف يزاح ناحية اليمين نظراً لاشتراك A أو B المضافة فى التفاعل. وبعبارة أخرى فإنه طبقاً لمبدأ لوشاتلييه يجب أن تعوض الزيادة فى تركيز A أو B جزئياً على الأقل عن طريق إزاحة الإتزان، أى أن التفاعل سوف يتكيف لكي تبقى قيمة الكسر مساوية لقيمة K_C .

ومن ناحية أخرى تؤدي إضافة C أو D أو كليهما إلى زيادة سرعة التفاعل المضاد وفى كلتا الحالتين فإن معدلات التفاعلين المتضادين سوف يتساويان ثانية عند

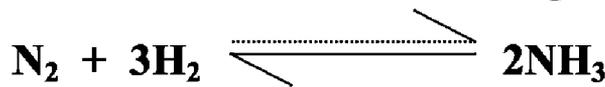
نقطة اتزان جديدة. ولأسباب مماثلة فإن إزاحة A أو B من النظام المتزن سوف تتسبب في إزاحة الاتزان ناحية اليسار مصحوبة بإنتاج زيادة من A أو B .

وكذلك تؤدي إزاحة C أو D (أو كليهما) إلى إزاحة الاتزان ناحية اليمين لإنتاج زيادة منهما. وإذا كانت قيم ثابت الاتزان والتركيزات المختلفة الموجودة عند الاتزان معلومة في أي تفاعل فإنه يمكن من معادلة ثابت الاتزان حساب مدى الإزاحة عند إضافة كمية إضافية من المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل أو إزاحتها.

وهكذا نجد أنه يمكن أن نجعل التفاعل يسرى إلى النهاية بإزاحة إحدى المواد الناتجة كلما تكونت حيث أنها تدفع النظام إلى أن يعوض ما أزيح منه طبقاً لمبدأ لوشاتلييه بإنتاج زيادة من هذه المادة.

(3) تأثير التغير في الضغط: طبقاً لمبدأ لوشاتلييه فإن الزيادة في الضغط الواقع على تفاعل متزن عند درجة حرارة ثابتة يشتمل على تغير في عدد الجزيئات الموجودة على جانبي المعادلة سوف ينتج عنه إزاحة الاتزان في الناحية التي يصحبها نقص في الحجم (نقص في عدد الجزيئات الناتجة)، وذلك لكي يقلل من تأثير الزيادة في الضغط الواقع عليه.

ومن ناحية أخرى يؤدي تقليل الضغط الواقع على ذلك النظام إلى إزاحة الاتزان في الناحية التي يصحبها زيادة في الحجم، أي زيادة في عدد الجزيئات، وذلك لكي يقلل من تأثير إنقاص الضغط. والنتيجة هي محاولة النظام تقليل الأثر الناتج عن التغير في الضغط. ففي تفاعل هابر:



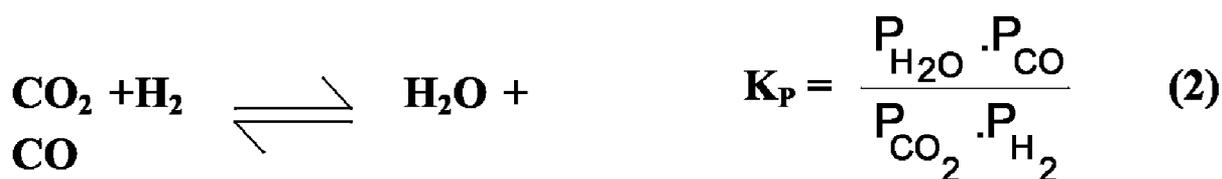
نرى أن أربعة حجوم من المواد المتفاعلة ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) تعطي حجمين (من النشادر 2NH_3) من منتج التفاعل. وإذا أثر ضغط على النظام في حالة الاتزان سوف تتكون زيادة من الأمونيا على حساب النيتروجين والهيدروجين، والنتيجة هي التقليل من أثر الزيادة في الضغط الواقع على النظام نتيجة للنقص في الحجم.

وبنفس الطريقة يمكن تفسير أن النقص في الضغط الواقع على النظام في عملية هابر يجب أن ينتج عنه تحلل الأمونيا إلى هيدروجين ونيتروجين. وقد وجد أن ذلك ينطبق مع النتائج المعملية.

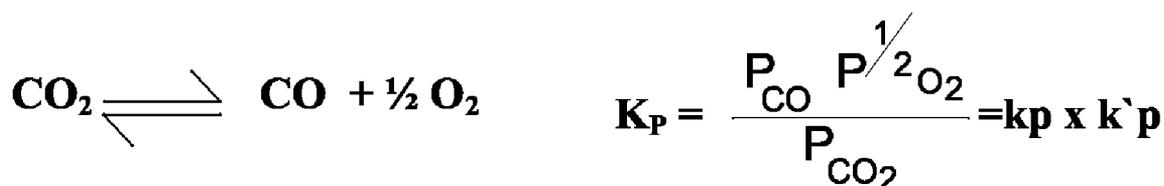
أما إذا كان عدد الجزيئات المتفاعلة مساوياً لعدد الجزيئات الناتجة من التفاعل، فإن التغير في الضغط سوف يؤثر تأثيراً مساوياً على كل جانب، وبذلك فإن حجم النظام (طبقاً لقانون أفوجادرو) لا يمكن أن يتغير عن طريق إزاحة التفاعل نحو اليمين أو اليسار وتبقى حالة الاتزان الأصلية كما هي. وبعبارة أخرى لا يؤثر الضغط على حالة اتزان التفاعلات التي يتساوى فيها عدد الجزيئات على جانبي المعادلة.

الجمع بين الاتزانات Combination of Equilibria

من الممكن أحياناً حساب ثابت الاتزان بالنسبة لتفاعل، وذلك من معرفة قيم ثوابت الاتزان لتفاعلات أخرى تشترك معها في بعض المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل ولنعتبر مثلاً اتزانى تفاعلى تفكك الماء وتفاعل غاز الماء gas-water .



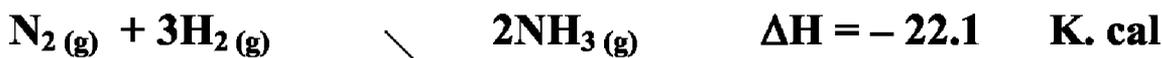
ويمكن من معرفة قيمتى K_P ، K_P لهذين التفاعلين حساب ثابت الاتزان K_P للتفاعل التالى :



الذى قد لا يمكن قياسه بطريقة مباشرة بالدقة المطلوبة. والشرط الوحيد هو أن درجة الحرارة التى يقاس عندها قيم ثوابت الاتزان يجب أن تكون ثابتة.

تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان

لكى يمكن التنبؤ بتأثير التغير في درجة الحرارة على نظام فى حالة اتزان، لابد من معرفة نوع التغير الكيمى الحرارى للتفاعل الكيمى. فعد تكوين المعادلة الكيمى الحرارية لتصنيع الأمونيا هي :



حيث يكون التفاعل الطردى طارداً للحرارة، والتفاعل المضاد ماصاً للحرارة، وإذا رفعت درجة حرارة خليط متزن، فإن الاتزان سوف يزاح في الإتجاه الذى يمتص حرارة كما يكون خفض درجة الحرارة فى صالح اتجاه للتفاعل نحو اليمين حيث تنتج حرارة. ونستنتج مما تقدم أننا سوف نحصل على أعلى نسبة تنتج من الأمونيا عند أدنى درجة حرارة ممكنة.

كما يزاح الاتزان التالى :



ناحية اليمين عند زيادة درجة الحرارة ونتيجة لذلك سوف تزداد تركيزات المواد الموجودة على اليمين. كما تتغير القيمة العددية لثابت الاتزان. فعند 700°C تكون: $K = 0.63$ وعند 1000 تكون $K = 1.66$.

ويمكن استنباط المعادلة التى تربط بين ثابت الاتزان ودرجة الحرارة من معادلة أرهينيوس. وهذه المعادلة بالنسبة لثابت سرعة التفاعل الطردى هي :

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

والمعادلة المرادفة بالنسبة للتفاعل المضاد هي :

$$K' = A' e^{-E_a'/RT}$$

وحيث إن ثابت الاتزان K يساوى K/K' فإن :

$$K = \frac{A e^{-E_a/RT}}{A' e^{-E_a'/RT}} \quad \text{or} \quad K = C e^{(-E_a + E_a')/RT}$$

وحيث إن ΔE للتفاعل الطردى أو ΔE (إذا كان الضغط ثابتاً) تساوى

$$-\Delta H = -E_a + E_a' \quad \text{فإن: } E_a' - E_a$$

$$K = C e^{-\Delta H/RT} \quad \text{وبذلك يكون:}$$

or

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln C e - \frac{\Delta H}{RT} \\ \log K &= \log C e - \frac{\Delta H}{2.303 RT} \end{aligned}$$

وإذا كانت K_1 , K_2 هي ثابتى الاتزان عند درجتى حرارة T_1 , T_2 فإن :

$$\log K_2 = \log C - \frac{\Delta H}{2.303RT_2} \quad (1)$$

$$\log K_1 = \log C - \frac{\Delta H}{2.303RT_1} \quad (2)$$

وبطرح المعادلة (2) من المعادلة (1) :

$$\log K_2 - \log K_1 = - \frac{\Delta H}{2.303RT_2} + \frac{\Delta H}{2.303RT_1}$$

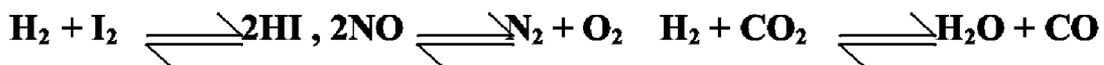
$$\text{or } \log \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ which is}$$

$$\log \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

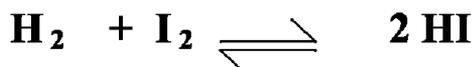
تطبيقات قانون الاتزان ومبدأ لوشاتلييه

أولاً : فى التفاعلات الغازية المتجانسة (اتزان متجانس) تكون هذه التفاعلات مصحوبة بتساوى عدد الجزيئات على جانبي المعادلة، أو بتغيرها.

(a) اتزان بين مواد غازية يتساوى فيما عدد الجزيئات على جانبي المعادلة : وأمثلة هذا النوع من التفاعلات هي :



وفى مثل هذه الحالات تكون $K_p = K_c$ بالنسبة للتفاعلات الإنعكاسية. وسوف ندرس اتزان يوديد الهيدروجين كمثال.



a b o عدد المولات الموجودة عند البداية

(a - x) (b - x) 2x عدد المولات الموجودة عند البداية

$$(H_2) = \frac{a-x}{V} \quad (I_2) = \frac{b-x}{V} \quad (HI) = \frac{2x}{V} \quad (\text{مول / لتر})$$

حيث (V) الحجم الكلى لمخلوط التفاعل باللتر. وينطبق قانون الاتزان

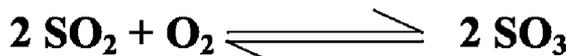
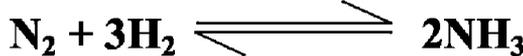
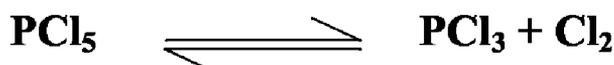
الكيميائى

$$K_C = \frac{(HI)}{(H_2)} \frac{(HI)}{(I_2)} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{4x^2}{V^2}\right)}{\left(\frac{(a-x)(b-x)}{V^2}\right)}$$

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

ويجب أن يلاحظ أن الحجم V قد اختلف من المعادلة، كما يختلف أيضاً الضغط p من معادلة K_p . وهذه الحالة مميزة لجميع التفاعلات التى يكون فيها $n=0$ وحيث إن V، فإن ثابت الاتزان يبقى دون تغير، عندما يتغير الحجم وكذلك الضغط. ونظراً لأننا نحصل على مثل هذه العلاقة عن التعبير بالضغط فإن ذلك يوضح أن $K_p K_C$ ومن ناحية أخرى فإن الاتزان يزاح، أو بمعنى آخر تعتمد قيمة ثابت الاتزان على درجة الحرارة والتغير فى تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل.

(b) اتزان بين مواد غازية لا يتساوى فيها عدد الجزيئات على جانبي معادلة التفاعل ($n=0$) ومن



وفى جميع هذه التفاعلات لا تتساوى قيمتا K_C ، K_p وتكون العلاقة بينهما:

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

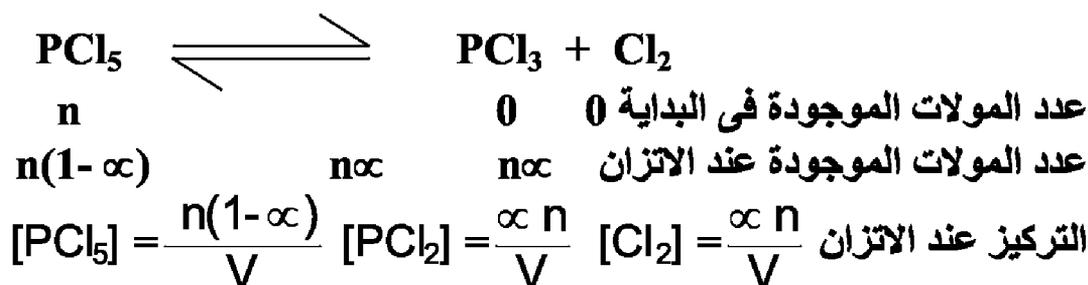
حيث Δn الفرق فى عدد الجزيئات على جانبي المعادلة

R الثابت العام للغازات باللتر . جو . درجة مطلقة⁻¹ مول⁻¹

T درجة الحرارة المطلقة

وسوف ندرس تفاعل تفكك خاص كلوريد الفوسفور، وكذلك تفاعل تكوين الأمونيا كمثال.

(C) تفكك خاص كلوريد الفسفور في إناء مقفل حجمه V : نعتبر أنه لدينا إناء به n مول من PCl_5 ، وحجمه V ، ودرجة تفككه هي :



وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام التركيز:

$$K_C = \frac{(PCl_3)(Cl_2)}{(PCl_5)} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{n(1-\alpha)} = \frac{n\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

ويلاحظ أن الحجم V يظهر في مقام معادلة الاتزان. ولكي يمكن الإبقاء على ثابتته عند درجة حرارته ثابتة، فإن الزيادة في قيمة K_C (أو النقص في الضغط) سوف

تؤدي إلى زيادة قيمة $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ (أي درجة التفكك) وبالتالي زيادة تحلل PCl_5 . وعند

إنقاص الحجم V بزيادة الضغط فإنه لكي تبقى قيمة K_C ثابتة عند درجة التفاعل، لابد أن تقل قيمة α ، أو بعبارة أخرى سوف ينتج عن زيادة الضغط نقص تفكك PCl_5 . وسوف يتأكد ذلك عند حساب ثابت الاتزان باستخدام الضغط.

دراسة تأثير الضغط على حالة الاتزان

العدد الكلي للمولات الموجودة في خليط التفاعل عند الاتزان هو:

$$n_t = (n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$$

عدد مولات المكونة

الضغط الجزئي لكل مكونه = الضغط الكلي × $\frac{\text{عدد المولات الكلية}}{\text{قانون دالتون}}$

$$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P = \text{الضغط الجزئي لخامس كلوريد الفسفور}$$

$$\frac{\alpha}{1+\alpha} P = \text{الضغط الجزئي لثالث كلوريد الفسفور}$$

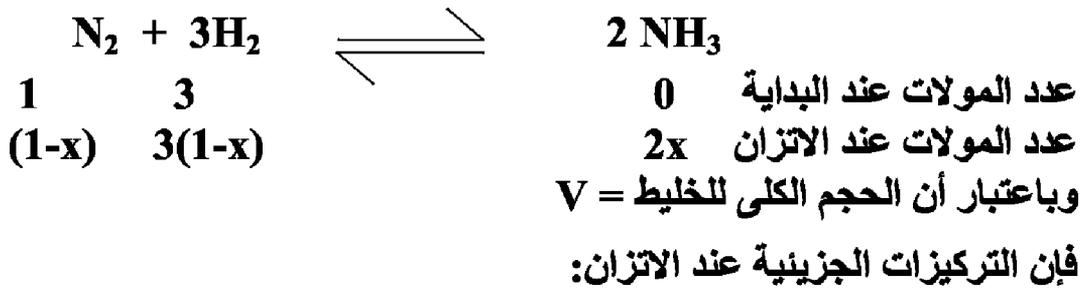
$$\frac{\alpha}{1+\alpha} P = \text{الضغط الجزئي لخامس كلوريد الفسفور}$$

وبتطبيق قانون الاتزان الكيميائي باستخدام الضغط:

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)P \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)P}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} P$$

ونستنتج من وجود P في بسط العلاقة هذه، أن زيادة الضغط الكلي سوف تؤدي إلى نقص درجة التفكك (α)، وذلك لكي تبقى قيمة K_p ثابتة عند درجة التفاعل. ويتفق ذلك مع مبدأ لوشاتلييه.

إتزان الأمونيا : تنتج الأمونيا من اتحاد جزء من النيتروجين مع 3 أجزاء من الهيدروجين ويكون التفاعل إنعكاسياً، ويمكن توضيحه فيما يلي :



$$[N_2] = \frac{1-x}{V} \quad [H_2] = \frac{3-3x}{V} \quad [NH_3] = \frac{2x}{V}$$

وبالتعويض في معادلة ثابت الاتزان إيجاد قيمة K_c :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right) \left(\frac{3-3x}{V}\right)^3} = \frac{4x^2 V^2}{(1-x)(3-3x)^3}$$

$$= \frac{4x^2 V^2}{27(1-x)^4}$$

ويتضح من وجود V في بسط هذه العلاقة، أن الاتزان يتأثر بتغير الضغط الواقع على النظام، بالإضافة إلى تأثيره بدرجة الحرارة وتغير تركيز إحدى المواد.

دراسة تأثير الضغط على التفاعل : باعتبار أن الضغط الكلي للخليط $P =$

عدد المولات الكلية الموجودة في خليط التفاعل عند الاتزان $(1-x)+(3-3x)+2x =$

$$(4-2x) =$$

$$\frac{3-3x}{4-2x} P = P_{H_2} \quad \text{الضغط الجزئي للهيدروجين}$$

$$\frac{1-x}{4-2x} P = P_{N_2} \quad \text{الضغط الجزئي للنيتروجين}$$

$$\frac{2x}{4-2x} P = P_{NH_3} \quad \text{الضغط الجزئي للأمونيا}$$

وبالتعويض في معادلة ثابت الاتزان باستخدام الضغط K_p :

$$K_p = \frac{P^2 NH_3}{P_{N_2} P^3 H_2} = \frac{\left[\left(\frac{2x}{4-2x} P \right)^2 \right]}{\left(\frac{1-x}{4-2x} P \right) \left(\frac{3-3x}{4-2x} P \right)^3} = \frac{4x^2 (4-2x)^2}{27(1-x)^4 P^2}$$

وإذا كانت كمية الأمونيا الموجودة عند الاتزان صغيرة (عند ضغوط منخفضة) فإنه يمكن إهمال قيمة x بين الأقواس عند مقارنتها بالوحدة وتصبح العلاقة السابقة كما يلي :

$$K_p = \frac{64x^2}{27P^2} \quad \text{or} \quad x^2 = \frac{27}{64} K_p P^2$$

وحيث إن K_p ثابت عند درجة حرارة ثابتة، فإنه من الواضح أن x وعبارة أخرى يزداد تكوين الأمونيا بزيادة الضغط، ويتفق ذلك مع مبدأ لوشاتلييه

والذى بمقتضاه يزاح الاتزان ناحية تكوين الأمونيا عند زيادة الضغط (حيث أنه ينتج حجامن من الأمونيا عند تفاعل أربعة حجوم من المواد الداخلة فى التفاعل)، وبذلك فإنه فى صناعة الأمونيا يستخدم ضغط قدره 200 جو أو أكثر.

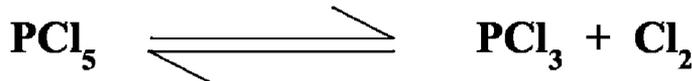
وحيث إن التفاعل طارد للحرارة، فقد وجد أن زيادة درجة الحرارة عن 400-500 m تقلل من نسبة المنتج من الأمونيا. ويكون التفاعل بطيئاً جداً عند درجات حرارة أقل. كما تؤدي إزاحة النواتج أولاً بأول من وسط التفاعل إلى سرعان التفاعل باستمرار من اليسار إلى اليمين.

تأثير إضافة غاز حامل (لا يشترك فى التفاعل) على الاتزان: يعتمد هذا التأثير على نوع التفاعل:

ففى التفاعلات التى يكون فيها $\Delta n = 0$ ، سوف تؤدي إضافة غاز حامل ببساطة إلى زيادة الضغط الكلى للنظام دون تغيير الضغوط الجزئية للأنواع الداخلة فى التفاعل. وقد رأينا أن التفاعلات التى لا يصحبها تغير فى عدد الجزيئات لا تتأثر بالتغير فى الضغط. ولذلك، فإن إضافة غاز حامل إلى مثل هذا النوع من التفاعل لا يؤثر على مدى التفاعل عند الاتزان.

أما بالنسبة للتفاعلات التى يكون فيها $\Delta n \neq 0$ ، فإن إضافة غاز حامل تؤثر على مدى التفاعل عند الاتزان، بشرط أنه يؤدي الغاز الحامل المضاف إلى إنقاص الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والناجئة من التفاعل عند الضغط الكلى عند الاتزان.

ونعتبر تفاعل تفكك خامس كلوريد الفوسفور:



وتعبير ثابت الاتزان باستخدام الضغط هو :

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

وتعبير ثابت الاتزان باستخدام التركيز هو :

$$K_c = \frac{n \alpha^2}{(1 - \alpha)v}$$

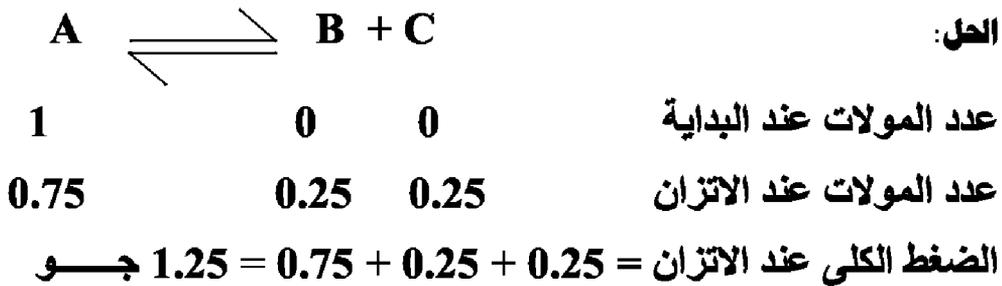
وسوف ندرس الحالتين :

(i) إذا أضيف الغاز الخامل عند حجم ثابت ، فإن حدود التركيز المشتركة في تعبير ثابت الاتزان سوف لا تتغير، وحيث إن تركيز الغاز الخامل لا يشترك في تعبير ثابت الاتزان، فإن الاتزان يبقى ثابتاً دون تغيير.

(ii) إذا أضيف الغاز الخامل عند ضغط ثابت فإن حجم النظام (V) سوف يزداد، ويؤدي ذلك إلى تخفيف المواد المشتركة في التفاعل. ومن تعبير ثابت الاتزان باستخدام التركيز (K_C) نجد أن عند زيادة قيمة V فإن \propto يجب أن تزداد، لكي تبقى على K_C ثابتاً، ويعنى ذلك حدوث تفكك لزيادة من خامس كلوريد الفسفور، أو بعبارة أخرى يسرى التفاعل في صالح منتج التفاعل.

ويمكننا القول بصفة عامة أنه بالنسبة للتفاعلات التي يكون فيها عدد جزيئات المواد الناتجة أكبر من عدد جزيئات المواد المتفاعلة، فإن إضافة غاز خامل عند ضغط ثابت سوف يكون في صالح تكوين المنتج.

مثال : إحسب K_p للتفاعل المتزن التالي عند ضغط كلى يساوى واحد جو عندما تكون درجة تفكك المادة (A) = 25% ثم احسب درجة التفكك عندما يضاف غاز خامل ضغطه الجزئى = 0.5 جو عند ضغط كلى للخليط قدره واحد جو عند الاتزان؟



$$P_A = \frac{0.75}{1.25} = \frac{3}{5} = \text{الضغط الجزئى للمادة (A) أى } P_A \text{ عند الاتزان}$$

$$P_B = \frac{0.25}{1.25} = \frac{1}{5} = \text{الضغط الجزئى للمادة (B) أى } P_B \text{ عند الاتزان}$$

$$\frac{1}{P} = \frac{0.25}{1.25} = \text{الضغط الجزئى للمادة (C) أى } P_C \text{ عند الاتزان}$$

وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام الضغط:

$$K_P = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A} = \frac{\frac{1}{5}P \times \frac{1}{5}P}{\frac{3}{5}P} = \frac{1}{15}P$$

$$K_P = \frac{1}{15} \quad \text{وحيث إن } P = 1 \text{ جو}$$

نعتبر أن درجة التفكك عند الاتزان هي ∞

وحيث إن الضغط الجزئى للغاز الخامل = 0.5 جو، فإن الضغط الجزئى للمواد المتفاعلة والنتيجة من التفاعل = 0.5 جو والمجموع الكلى لمولات المواد المتفاعلة، والنتيجة من التفاعل = $(1 + \infty)$.

$$\left(\frac{1 - \infty}{1 + \infty} \right) \frac{1}{2} = P_A \text{ (A) الضغط الجزئى للمادة}$$

$$\left(\frac{\infty}{1 + \infty} \right) \frac{1}{2} = P_B \text{ (B) الضغط الجزئى للمادة}$$

$$\left(\frac{\infty}{1 + \infty} \right) \frac{1}{2} = P_C \text{ (C) الضغط الجزئى للمادة}$$

$$K_P = \frac{\left[\left(\frac{\infty}{1 + \infty} \right) \left(\frac{1}{2} \right) \right]^2}{\frac{1 - \infty}{2(1 + \infty)}} = \frac{\frac{\infty^2}{4(1 + \infty)^2}}{\frac{1 - \infty}{2(1 + \infty)}} = \frac{\infty^2}{2(1 + \infty)(1 - \infty)} = \frac{1}{15}$$

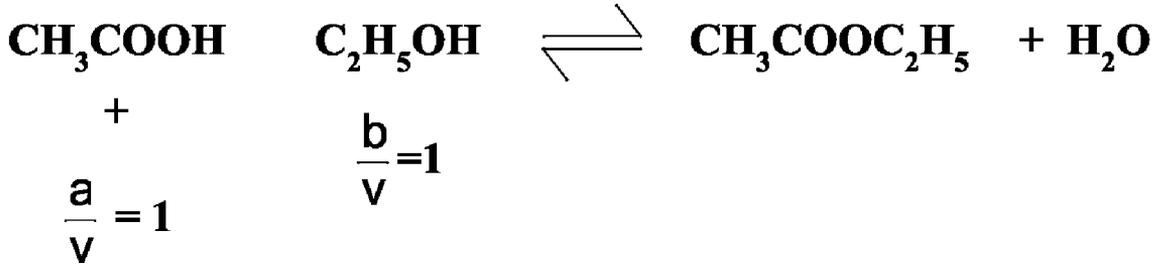
ومنها نجد أن: $\infty = 0.343$

ويتضح من هذا المثال أنه بالنسبة للتفاعل الذى يصحبه فى عدد الجزيئات وعند ضغط ثابت تزداد درجة التفكك من 0.25 إلى 0.343 فى وجود غاز خامل.

الاتزان فى المحاليل :

(a) تفاعلات كيميائية فى المحاليل، مثل الأسترة، والتحلل المائى

يعتبر اتزان خلات إيثيل - ماء - حمض خليك ، كحول إيثيلى مثلاً للاتزان المتجانس فى محلول:



التركيزات عند البداية (مول / لتر): 0

التركيزات عند الاتزان (مول / لتر):

$$\frac{a-x}{v} = \frac{1}{3} \quad \frac{b-x}{v} = \frac{1}{3} \quad \frac{x}{v} = \frac{2}{3} \quad \frac{x}{v} = \frac{2}{3}$$

وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام التركيز:

$$K_C = \frac{\left(\frac{x}{v}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{v}\right)\left(\frac{b-x}{v}\right)} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^2}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4$$

ولا يتأثر مثل هذا التفاعل الذى يتساوى فيه عدد الجزيئات على جانبي المعادلة ($n = 0$)، بتغير الضغط الواقع على النظام. ولكن تتأثر قيمة K_C بتغير درجة الحرارة وتركيز المواد الموجودة عند الاتزان.

(b) التفكك الإلكتروليتى

ينطبق قانون فعل الكتلة وقانون الاتزان على جميع التفاعلات الإنعكاسية ومنها تأين الإلكتروليتات الضعيفة. فمثلاً فى تفاعل تفكك حمض الخليك، وهو



نجد تطبيق قانون الاتزان أن:

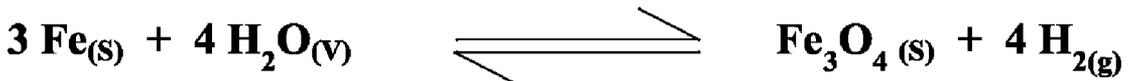
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_c$$

ويعرف ثابت الاتزان فى هذه الحالة بثابت التآين (Ionization constant) وفى هذه الحالة يكون حاصل ضرب تركيز أيون الهيدروجين \times تركيز أيون الخلات (بالجرام أيون فى اللتر) يساوى مقداراً ثابتاً عند درجة حرارة ثابتة، ويعرف بثابت التآين.

الاتزان غير المتجانس Heterogeneous Equilibrium

تشتمل الأنظمة غير المتجانسة المترتبة على صنفين أو أكثر، صلب أو سائل، ويعتمد تطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان غير المتجانس، على حقيقة أن فعالية الصلب النقى أو السائل تساوى الوحدة، وأن الضغط البخارى للمادة الصلبة يكون صغيراً جداً يمكن إهماله إذا ما قورن بضغط الغاز المتزن معه، وذلك حتى درجات حرارة عالية.

(A) إتزان حديد - أكسيد حديدك - بخار ماء : إذا مر بخار الماء على حديد سخن لدرجة الإحمرار، فإنه يتحول إلى هيدروجين وعند إمرار الهيدروجين فوق أكسيد الحديدك، فإن الأخير يختزل إلى حديد. وإذا وضعت كمية من الماء فى إناء حديدى ملحوم ثم سخن، فإن بعض البخار يتحول إلى هيدروجين وتتسأ حالة اتزان:



ويعبر عن تركيزات المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل عند تطبيق قانون الاتزان باستخدام التركيز:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] \times [\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3 [\text{H}_2\text{O}]^4}$$

وقد تبين من التجارب المعملية أنه عند درجة حرارة ثابتة توجد قيمة ثابتة لنسبة تركيز بخار الماء إلى الهيدروجين. ويؤدى ذلك إلى الإقتراح بأنه فى مثل هذا الاتزان غير المتجانس يكون تركيز الصلب المتفاعل الحديد فى هذا المثال أو الناتج من

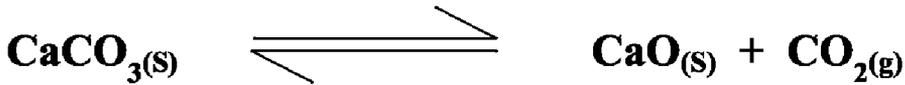
التفاعل (أكسيد الحديد في هذا المثال) يكون ثابتاً. ويعبر حينئذ عن الاتزان بالعلاقة التالية :

$$K_C = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4} \quad \text{or}$$

$$K_C = \frac{[H_2]}{[H_2O]}$$

ويوضح ذلك نتائج التجارب العملية، وأمكن بذلك التعبير في معادلة ثابت الاتزان عن اتزان متجانس.

(B) التفكك الحرارى لكربونات الكالسيوم: يعتبر التفكك الحرارى لكربونات الكالسيوم مثلاً لاتزان صلب - غاز. فعندما تسخن كربونات الكالسيوم فى إناء مغلق لمدة معينة من الزمن، سوف ينشأ الاتزان التالى :



وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام الضغط:

$$K_P = \frac{P_{CaO} P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}}$$

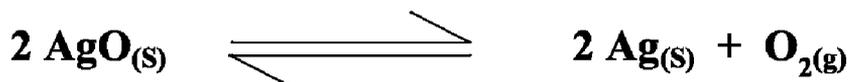
$$\frac{P_{CaO}}{P_{CaCO_3}}$$

يمكن إعتبار المقدار $\frac{P_{CaO}}{P_{CaCO_3}}$ ثابت ويساوى الوحدة، نظراً لأن الضغط البخارى لكل من كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم ضئيل جداً إذا ما قورن بالضغط الجزئى فى أكسيد الكربون المتكون وبذلك يكون: $K_P = P_{CO_2}$

الضغط الجزئى لكربونات الكالسيوم له قيمة محددة عند درجة حرارة ثابتة، ويعرف بضغط التفكك **Dissociation pressure** لكربونات الكالسيوم.

أما إذا سخنت كربونات الكالسيوم في الهواء فإن ثاني أكسيد الكربون المتكون سوف يزاح من وسط التفاعل ولا ينشأ اتزان، وبالتالي يتحلل كربونات الكالسيوم تحللاً تاماً إلى أكسيد كالسيوم.

(C) التفكك الحراري لأكسيد الفضة: يتفكك أكسيد الفضة بالتسخين في حيز محدود للتفاعل التالي :



وعند الاتزان يتحدد ثابت الاتزان باستخدام الضغط بالعلاقة التالية:

$$K_p = \frac{P_{\text{Ag}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{AgO}}^2}$$

وحيث إن الضغط الجزئي لكل من AgO (s) ، Ag (s) ثابت عند درجة

$$K_p = P_{\text{O}_2} \quad \text{حرارة التجربة فإن:}$$

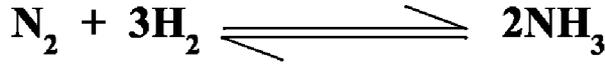
أي أن الضغط الجزئي للأكسجين يظل ثابتاً عند درجة حرارة ثابتة، ما لم يحدث إخلال بالاتزان.

أسئلة ومسائل عامة

- 1 ماذا تعنى بثابت سرعة التفاعل الكيميائى، وما هى العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائى؟
- 2 أكتب نبذة عن التفاعلات المحفزة المتجانسة، والتفاعلات المحفزة غير المتجانسة؟
- 3 أكتب نبذة مختصرة عن ميكانيكية العامل الحفزى؟
- 4 ما هى الخصائص العامة للتفاعلات التى تسرى فى وجود عوامل حافزة؟
- 5 إشرح ماذا تعنى بتفاعل انعكاسى وتفاعل غير انعكاسى، وضح إجابتك بأمثلة؟
- 6 إشرح ماذا تعنى بالاتزان الكيميائى، وأوجد المعادلة التى توضح حالة الاتزان؟
- 7 أوجد العلاقة بين ثابت الاتزان باستخدام التركيز، وثابت الاتزان باستخدام الضغط؟
- 8 إشرح مبدأ لوشاتلييه ووضح تطبيقه على الاتزان الفيزيائى؟
- 9 إشرح تطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان التالى:
(a) إتزان غازى متجانس تكون فيه $n=0$ ، وآخر تكون فيه $n \neq 0$ ؟
(b) إتزان متجانس فى محلول؟
(C) إتزان غير متجانس؟
وضح إجابتك بأمثلة فى كل حاله، وبين كيف يمكن إزاحة الاتزان فى كل حالة بما يتفق مع مبدأ لوشاتلييه. إشرح تأثير إضافة غاز حامل على اتزان فعال غاز متجانس؟
- 10 إشرح خصائص ثابتى الاتزان K_p ، K_c ؟
- 11 إذا علمت ثابت اتزان التفاعل $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ،
والتفاعل $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ كيف يمكن حساب ثابت اتزان التفاعل التالى: $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ ؟
- 12 إشرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائى وعلى ثابت الاتزان؟

13 إشرح تطبيق مبدأ لوشاتيليه على الاتزان الكيميائي؟

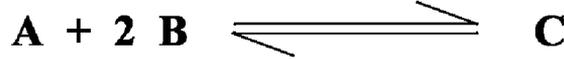
14 إذا كانت K_C للتفاعل المتزن التالي:



تساوى 0.507 عند درجة حرارة 400°C احسب K_P لهذا التفاعل؟

$$\begin{aligned} K_P &= K_C (RT)^n \\ &= 0.507 (0.0821 \times 673)^{(2-4)} \\ K_P &= 1.66 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

15 في التفاعل الإنعكاسي المتزن التالي :



كانت التركيزات بالمول / لتر هي $(\text{A}) = 0.6$ ، $(\text{B}) = 1.2$ ، $(\text{C}) = 2.16$

(a) احسب ثابت الإتزان باستخدام التركيز K_C ؟

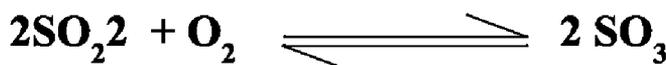
(b) التركيز الابتدائي لكل من المادتين A ، B ؟

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

(B) حيث أنه يتضح من معادلة التفاعل أن واحد مول من المادة A يتفاعل مع 2 مول من المادة B لتكوين واحد مول من المادة C فإنه يعنى تكون 2.16 mole من المادة C ، أن 2.16 mole من المادة A ، قد تفاعلت مع $(2 \times 2.16) = 4.32$ mole من المادة B. وبذلك فإن التركيزات الابتدائية للمواد المتفاعلة هي :

$$(\text{A}) = 0.6 + 2.16 = 2.76 \text{ mole/L}, (\text{B}) = 1.2 + 4.32 = 5.52 \text{ mole/L}$$

16 عند خلط 8 mole من SO_2 مع 4 mole من O_2 فى إناء مقفل، وعند درجة حرارة ثابتة لتكوين غاز SO_3 .



كان الضغط الكلي لخليط التفاعل P عند بداية التفاعل هو 3atm. احسب الضغوط الجزئية لمكونات الخليط عند الاتزان، إذا تبقى 25% من غاز ثاني أكسيد الكبريت دون تفاعل؟

$$1.6 \text{ mole} = \frac{8 \times 20}{100} = \text{عدد مولات ثاني أكسيد الكبريت غير المتفاعلة}$$

$$6.4 \text{ mole} = \text{عدد مولات } \text{SO}_2 \text{ المتفاعلة} = 8 - 1.6$$

ومن الواضح من معادلة التفاعل أن 2 مول من غاز SO_2 تفاعل مع واحد مول من غاز O_2 لينتج 2 مول من غاز SO_3 . ويعنى ذلك أن 6.4 مول من SO_2 قد تفاعلت مع 3.2 مول من O_2 لتكوين 6.4 مول من SO_3 ، وبذلك فإنه عند الاتزان تكون كمية المواد المتفاعلة والنتيجة من التفاعل فى خليط التفاعل هي:

$$(\text{SO}_2) = 1.6 \text{ mole}, (\text{O}_2) = 4 - 3.2 = 0.8 \text{ mole}, (\text{SO}_3) = 6.4 \text{ mole}$$

وعند درجة حرارة وحجم ثابتين، يتناسب الضغط الكلي للخليط مع عدد الجرامات الجزيئية الكلية (N) له. أى أن :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{N_1}{N_2}$$

حيث P_1 الضغط الابتدائى للخليط، ، P_2 الضغط عند الاتزان

$$\frac{3}{P_2} = \frac{4 + 8}{1.6 + 6.4 + 0.8} \quad P_2 = 2.2$$

وحيث إن الضغط الجزئى لأى مكونه فى الخليط يتناسب مع كسرهما الجزيئى

$$P_i \propto x_i$$

فإنه يمكن تعيين الضغوط الجزئية لمكونات الخليط المتزن من العلاقة :

$$P_i = P x_i = P \cdot \frac{n_i}{N}$$

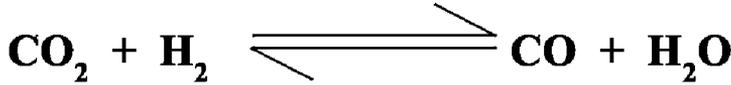
حيث n_i عدد مولات المركب:

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

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

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

17 إذا كانت قيمة ثابت الاتزان عند درجة 850m للتفاعل التالي :



تساوى واحد . وكانت التركيزات الابتدائية للمواد المتفاعلة هي :

$$(CO_2) = 0.2 \text{ mole / L} \quad , \quad (H_2) = 0.8 \text{ mole / L}$$

إحسب تركيزات مكونات الخليط الغازي عند الاتزان.

نفرض أنه عند الاتزان يكون قد تفاعل x مول / لتر من غاز CO_2 وطبقاً لمعادلة التفاعل، فإنه لابد أن يتفاعل أيضاً x مول / لتر من غاز H_2 لتكوين x مول / لتر من كل من بخار الماء وأول أكسيد الكربون. وبذلك فإن تركيزات مكونات الخليط عند لحظة الاتزان هي:

$$(CO_2) = (0.2 - x) \text{ mole/L} \quad , \quad (H_2) = (0.8 - x) \text{ mole/L},$$

$$(H_2O) = (C) = x \text{ mole/L}$$

وبالتعويض في معادلة الاتزان الكيميائي:

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]}$$

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

ومنها نجد أن : $X = 0.16 \text{ mole / L}$

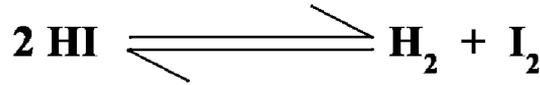
وتصبح تركيزات مكونات الخليط الغازي عند الاتزان كما يلي :

$$(\text{H}_2) = 0.8 - 0.16 = 0.64 \text{ mole / L}$$

$$(\text{CO}_2) = 0.2 - 0.16 = 0.04 \text{ mole / L}$$

$$(\text{CO}) = (\text{H}_2\text{O}) = 0.16 \text{ mole / L}$$

18 عند تسخين يوديد الهيدروجين HI فإنه ينحل طبقاً للتفاعل التالي :



فإذا كانت قيمة ثابت الاتزان الكيميائي K_c للتفاعل عند درجة حرارة

معينة $\frac{1}{64}$ احسب نسبة يوديد الهيدروجين المتفكك لحظة الاتزان؟

يتضح من معادلة التفاعل أنه عندما يتفكك جزيئات من يوديد الهيدروجين، يتكون جزئ من اليود، وجزئ من الهيدروجين، فإذا فرضنا أن التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين 2 mole/L ، وتفكك منها $X \text{ mole/L}$ ، فإنه سوف يعطى $\frac{X}{2} \text{ mole/L}$ من كل من اليود والهيدروجين. وبالتعويض في

معادلة الاتزان الكيميائي :

$$K_c = \frac{(\text{H}_2)(\text{I}_2)}{(\text{HI})^2}$$

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

وبأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة:

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

ومنها نجد أن : $X = 0.4 \text{ mole / L}$

أى أنه عند لحظة الاتزان، يكون قد تحلل 0.4 mole/L من يوديد الهيدروجين.

$$20\% = \frac{100 \times 0.4}{2} = \text{النسبة المئوية للتفكك}$$

19 عند تسخين خليط من Cl_2, CO فى إناء مغلق لتكوين غاز التسخين طبقاً للتفاعل التالى:



وصل إلى حالة الاتزان بعد فترة زمنية معينة. وضح كيف تتغير سرعة كل من التفاعل الطردى والمضاد إذا نقص حجم الخليط الغازى، بحيث أصبح الضغط مساوياً للضعف عند ثبوت درجة الحرارة، وضح كيف يؤدي ذلك التغيير إلى إزاحة الاتزان؟

نفرض أن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل هي:

$$(\text{CO}) = a \text{ mole/L}, (\text{Cl}_2) = b \text{ mole/L}, (\text{COCl}_2) = c \text{ mole/L}$$

وأن سرعتى التفاعلين الطردى (V_p) ، والمضاد (V_b) هي :

$$V_f = K_f \cdot a \cdot b \quad (1) \quad V_b = K_b \cdot c \quad (2)$$

وعند إنقاص حجم الخليط الغازى إلى النصف (لكى يزداد الضغط إلى الضعف)، فإن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل سوف تزداد إلى الضعف وتصبح سرعتا التفاعلين الطردى والمضاد كما يلى :

$$V_f = K_f \cdot 2a \cdot 2b \quad (3) \quad V_b = K_b \cdot 2c \quad (4)$$

ويتضح من المعادلتين (1) ، (3) أن :

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

سرعة التفاعل الطردى قد إزدادت إلى أربع مرات وبمقارنة المعادلتين (4):

$$\frac{V_b}{V_b} = \frac{K_b \cdot 2C}{K_b \cdot C} = 4$$

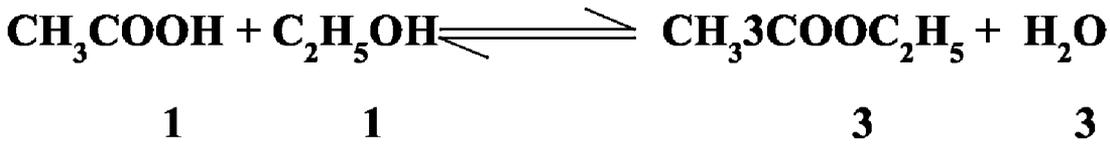
نجد أن سرعة التفاعل المضاد قد ازدادت إلى الضعف. وبذلك يختل الاتزان نظراً لإزاحته في اتجاه التفاعل الأسرع وهو اتجاه تكوين التسخين.

20 إذا سخن واحد مول من كل من حمض الخليك والكحول الإيثيلي وثلاثة مولات من كل من الأستر والماء في أنبوبة مغلقة عند 100°C .

(a) حدد في أي اتجاه يسير التفاعل؟

(b) احسب عدد مولات كل مادة عند الإتزان؟

مع العلم بأن قيمة ثابت الاتزان باستخدام التركيز لهذا التفاعل $K_C = 4$

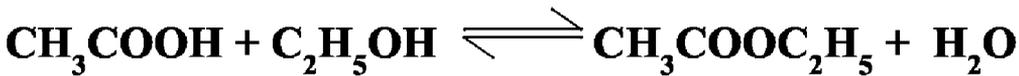


$$\frac{(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{3 \times 3}{1 \times 1} = 9$$

بمقارنة خارج قسمة $\frac{\text{تركيز الأستر} \times \text{تركيز الماء}}{\text{تركيز الحمض} \times \text{تركيز الكحول}}$ في البداية بقيمة ثابت

الاتزان ($K_C = 4$)

نجد أنه لا بد أن يسرى التفاعل بين الأستر والماء في اتجاه تكوين الحمض والكحول، وذلك لاستهلاك الزيادة من الأستر والماء. وبذلك سوف تقل قيمة البسط وتزداد قيمة المقام، حتى نصل إلى قيمة $K_C = 4$.



الكميات عند البداية	1	1	3	3
الكميات عند الاتزان	1+x	1+x	3-x	3-x

$$K_c = \frac{\frac{3-x}{V} \frac{3-x}{V}}{\frac{1+x}{V} \frac{1+x}{V}} = \frac{(3-x)^2}{(1+x)^2} = 4$$

∴ عدد مولات كل من الحمض والكحول عند الاتزان :

$$1 + 0.33 = 1.33$$

وعدد مولات كل من الاستر والماء عند الاتزان = 3 - 0.33 = 2.67 مول

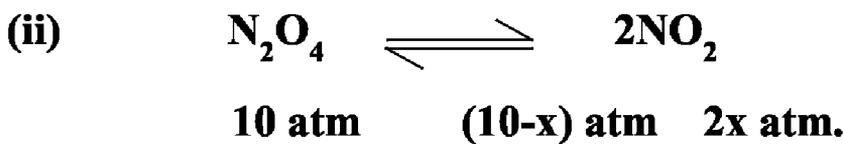
21 يتفكك رابع أكسيد النيتروجين في الحالة الغازية طبقاً للتفاعل التالي :



احسب K_p للتفاعل إذا قيست الضغوط المتزنة عند $25^\circ C$ ؟

احسب الضغط الجزئي لكل مادة إذا ترك N_2O_4 عند ضغط 10 atm لكي يصل إلى حالة الاتزان عند $25^\circ C$ ؟

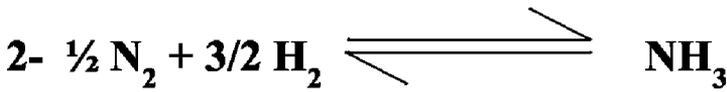
$$(i) \quad K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(0.31)^2}{0.69} = 0.139$$



نفرض أن النقص في ضغط N_2O_4 الجزئي نتيجة للتفكك هو X وأن الضغط الجزئي NO_2 المتكون هو 2X

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(2x)^2}{10-x} = 0.14$$

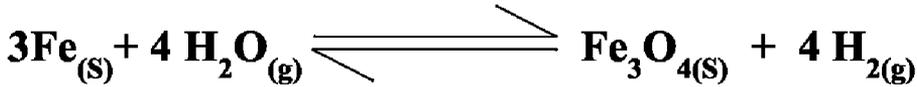
$$X = 0.57$$



$$1- K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(3.03)^2}{6.74 \times (20.23)^3} = 1.65 \times 10^{-4}$$

$$2- K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{(3.03)^2}{(6.74)^{1/2} (20.23)^{3/2}} = 1.28 \times 10^{-2}$$

24 في تفاعل متزن بين الحديد والهيدروجين طبقاً للمعادلة التالية:



كان الضغط الجزئي لبخار الماء والهيدروجين عند 250°C هو 40mm , 50mm على الترتيب. ما هو ضغط بخار الماء المتزن عندما يكون الضغط الجزئي للهيدروجين 1800 mm Hg ؟

من المعلوم أن الضغط الجزئي للصلب ضئيل جداً، بحيث لا يظهر في معادلة ثابت الاتزان.

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{(940)^4}{(50)^4}$$

$$\frac{(940)^4}{(50)^4} = \frac{(1800)^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 95.9\text{ mm.}$$