

الفصل السادس

الاتزان الكيميائي

يحدث التفاعل الكيميائي عند وجود مواد ذات خصائص معينة تتفاعل مع بعضها في وجود ظروف خاصة، فمثلاً احتراق الخشب عبارة عن تفاعل ولكي يحترق الخشب لا بد من توافر الأكسجين، وشرارة ترفع درجة حرارة الخشب كي يتم التفاعل، وفي هذا النوع من التفاعلات تتلاشى بالكلية المادة المتفاعلة حين انتهاء التفاعل. وهناك أنواع من التفاعلات الكيميائية لا ينتهي فيها التفاعل، وفي هذا النوع من التفاعلات يبدأ تركيز المواد المتفاعلة بالتناقص، وتركيز المواد الناتجة بالازدياد إلى أن يصل التفاعل إلى حالة عندها تصبح تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة، ولكن ليس بالضرورة أن تكون متساوية، وتسمى هذه الحالة الاتزان الكيميائي.

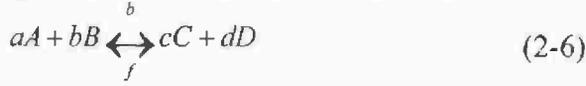
1-6 طرق التعبير عن ثابت الاتزان:

مثال: تفاعل غازي الهيدروجين واليود عند درجة 490 م°



ففي البداية يكون التفاعل الأمامي سائداً وبذلك يقل تركيز كل من الهيدروجين واليود ثم يبدأ غاز إيوديد الهيدروجين بالظهور ويتزايد تركيزه إلى أن يبدأ بالتفكك، وهنا يظهر التفاعل العكسي ويستمر إلى أن تصبح تراكيز المواد ثابتة، ولا يعني هذا أن التفاعل قد توقف، بل إنه مستمر غير أن معدل اتحاد الهيدروجين باليود يساوي معدل تفكك إيوديد الهيدروجين، ونتيجة لثبات كل من معدل التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي تبقى تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة، وتمثل هذه الحالة الاتزان الكيميائي هذا، ولكل نوع من التفاعلات الكيميائية حالة اتزان خاصة به. وفي كل هذه الحالات يكون معدل التفاعل

الأمامي مساوياً لمعدل التفاعل العكسي ومعدل التفاعل يعتمد على تراكيز المواد المتفاعلة فعلى سبيل المثال لو افترضنا التفاعل التالي:



الأحرف a و b و c و d تمثل المعاملات الناتجة من وزن المعادلة كيميائياً فإن معدل التفاعل الأمامي:

$$\text{rate } f = k_f [A]^a [B]^b \quad (3-6)$$

ومعدل التفاعل العكسي:

$$\text{rate } b = k_b [C]^c [D]^d \quad (4-6)$$

حيث تمثل k_f ثابت المعدل للتفاعل الأمامي، k_b هي ثابت المعدل للتفاعل العكسي. وفي حالة الاتزان فإن:

$$\text{rate } f = \text{rate } b \quad (6-5)$$

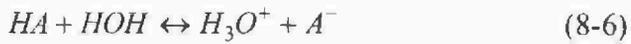
$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d \quad (6-6)$$

ويمكن ترتيب هذه المعادلة بحيث نحصل على ثابت الاتزان K :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_f}{k_b} \quad (7-6)$$

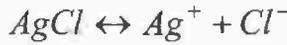
ومن أنواع الاتزان التي لها علاقة بالتحليل الكيميائي ما يلي:

1. تفكك الأحماض والقواعد ويسمى ثابت الاتزان k_a الثابت الحمضي:



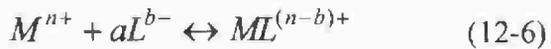
$$k_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (9-6)$$

2. الذائبية وتعطي ثابت الذوبان K_{sp} :



$$K_{sp} = [M^{n+}] [A^{n-}] \quad (11-6)$$

3. ثابت التكون وهذا في حالة تكون المعقدات:



4. وثابت الاتزان في حالة تفاعلات الأكسدة والاختزال:



$$K_{eq} = \frac{[A_{ox}] [B_{red}]}{[A_{red}] [B_{ox}]} \quad (13-6)$$

2-6 العوامل المؤثرة في الاتزان الكيميائي:

إن تراكيز الأيونات الموجودة في حالة الاتزان الكيميائي يمكن تغييرها بتغيير عدد من الظروف، ومن هذه الظروف التي بدورها تؤثر في حالة الاتزان الكيميائي ما يلي:

1 - تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان:

حيث إن درجة الحرارة تؤثر في الطاقة الحرة الكامنة في المواد الداخلة في عملية الاتزان، فإن أي تغيير في درجة الحرارة يؤثر إما في التفاعل الأمامي أو العكسي، وحسب قاعدة ليشاتيليه فإن زيادة درجة الحرارة لنظام في حالة الاتزان يجبر هذا النظام على أن يأخذ حالة جديدة بحيث يقلل من تأثير الزيادة أو النقصان في درجة الحرارة، فمثلاً في حالة التفاعلات الماصة للحرارة فإن الزيادة في درجة الحرارة

تؤدي إلى تغير الاتزان بحيث يعمل النظام على امتصاص الحرارة الزائدة، وفي حالة التفاعلات الطاردة للحرارة فإن زيادة درجة الحرارة تجبر التفاعل على أن يغير اتجاهه كي يلغي هذه الزيادة في درجة الحرارة.

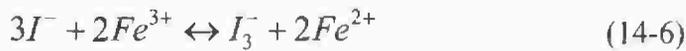
وبالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة في اتجاه الاتزان فإنها كذلك تؤثر في كل من معدل التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي، وذلك لزيادة عدد الصدمات بين الجسيمات المتفاعلة في حالة زيادة درجة الحرارة ونقصان عدد الصدمات في حالة تقليل درجة حرارة التفاعل.

2- تأثير الضغط:

قد يكون للضغط الواقع على حالة الاتزان الأثر الكبير في تغير موضع الاتزان سيما في حالة وجود الغازات، وزيادة الضغط عادة تجبر النظام على أن يتكيف لتعديل الزيادة في الضغط، حيث تتحد المواد المتفاعلة بطريقة تقلل من حجم النظام، حيث تتحد الجزيئات ليقول عددها، ومن ثم يقل حجمها ليقول بذلك تأثير الزيادة في الضغط الواقع على النظام.

3- تأثير تراكيز المواد:

إن قيمة ثابت الاتزان لا تتأثر بتراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة، لكن وضع الاتزان بالتأكيد يعتمد على تركيز هذه المواد، فعلى سبيل المثال في التفاعل التالي:



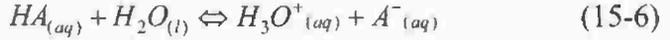
وفي حالة الاتزان إذا أضيف مثلاً أيوديد إلى هذا النظام فإن التفاعل سيسير في الاتجاه الأمامي ليقول من تأثير الزيادة في تركيز الإيوديد، وإذا ما أضيفت أيونات Fe^{2+} فإن النظام سيتجه عكسياً وهكذا.

4- العوامل المساعدة:

إن العوامل المساعدة إذا ما أضيفت إلى تفاعل في حالة الاتزان فهي إما أن تزيد من سرعة معدل التفاعل الأمامي أو من سرعة معدل التفاعل العكسي، ومن ثم فهي لا تؤثر في قيمة ثابت الاتزان ولا في وضع الاتزان.

3-6 ثابت التأيّن الحمضي (Acid dissociation constant):

ويسمى أيضاً ثابت تفكك الحمض، وهذا الموضوع هو امتداد لأنواع الاتزان الكيميائي التي تحدث عادة عندما تنشأ حالة من الاتزان الكيميائي وتبين مدى تفكك الحمض عند إذابته في الماء:



$$K_a = \frac{{}^a H_3O^+ X^a A^-}{{}^a HA}$$

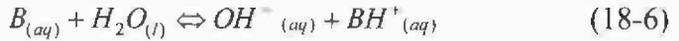
حيث

$${}^a A = f_A X[A^-] \quad (16-6)$$

وفي المحاليل المائية المخففة عادة تكون $f_A = 1$ وبهذا نعوض بالتركيز بدل الفاعلية

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (17-6)$$

والقاعدة أيضاً يكون لها ثابت تأين يمكن كتابته باتباع الطريقة نفسها



$$k_b = \frac{{}^a BH^+ x^a OH^-}{{}^a B}$$

وفي المحاليل المائية المخففة حيث $f_B=1$ فإن:

$$kb = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (19-6)$$

4-6 تمارين:

ما الفرق بين التركيز الأولي والتركيز عند حالة الاتزان؟

ما المقصود بتأثير الأيون المشترك وكيف يؤثر في الإذابة؟

1. محلول تم تحضيره بإذابة 0.200 مول من $NaHSO_4$ في الماء وخفف إلى 1.0 لتر. إذا كان ثابت الاتزان للأيون $K_{HSO_4} = 1.02 \times 10^{-2}$. احسب تركيز أيون الهيدروجين.

2. محلول من حمض الخليك تم تحضيره بتركيز 0.1 مولار. وعندما قيس درجة الحموضة وجدت قيمتها pH 2.87. احسب ثابت التفكك لهذا الحمض.

كيف تؤثر درجة الحرارة في الاتزان؟