الباب الرابع عشر
الاتـــزان الكيميائـــى

الباب الرابع عشر
الاتزان الكيميائي

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

ونحن نعلم أن قانون فعل الكتلة الذي ينص على أنه " عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة تفاعل كيميائي تناسبا طرديا مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة – كل مرفوع إلى أس يساوي عدد الجزيئات أو الأيونات الموضح في معادلة التفاعل " .

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

$$A + B \rightarrow C$$

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

$$\because V \propto [A][B] \quad ، \quad \therefore V = k[A][B]$$

حيث **V** هي سرعة التفاعل ، **k** تعرف بثابت سرعة التفاعل .

وعندما يدخل أكثر من جزيء واحد لمادة ما في التفاعل فإن سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع تركيز هذه المادة مرفوعا لأس يساوي عدد الجزيئات المبين في معادلة التفاعل .

فمثلاً التفاعل : $2A + B \rightarrow D$

يمكن كتابته على الصورة : $A + A + B \rightarrow D$

وعلى ذلك فإن : $V = k[A]\ [A][B]$

أي أن : $V = k [A]^2 [B]$

وعموما إذا كان عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل من A هو n، ومن B هو m ، فإن سرعة التفاعل تصبح :

$$V = k [A]^n [B]^m$$

حيث k– ثابت سرعة التفاعل ، وتكون قيمة ثابتة عند نفس درجة الحرارة مهما اختنقت تركيزات المواد المتفاعلة ، وهو عبارة عن سرعة التفاعل ، عندما يكون التركيز الفعال للمواد المتفاعلة مساويا الوحدة .

أي أن سرعة التفاعل لا تتوقف على كمية المواد المتفاعلة، ولكنها تتوقف على تركيزها . كما يجب ملاحظة أن ثابت السرعة مقدار ثابت لا يختلف باختلاف التركيز، ولكنه يختلف باختلاف درجة الحرارة .

وإذا تتبعنا تفاعلاً ما أثناء سيره، فإننا نلاحظ تناقص سرعته بمرور الوقت ذلك؛ لأن تركيز المواد المتفاعلة يتناقص تدريجيا نتيجة لتحولها إلى المواد الناتجة من التفاعل .

التفاعلات العكسية والاتزان الكيميائي :

إذا سخنت قطعة من الماغنسيوم في الهواء فإنها تشتعل، وتتحول تماما إلى أكسيد الماغنسيوم حسب المعادلة :

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

أما إذا سخن أكسيد الماغنسيوم فلا يمكن أن يتحلل مرة أخرى إلى ماغنسيوم وأكسجين، وكذلك إذا سخنت كلورات البوتاسيوم فإنها تحلل تماما إلى كلوريد بوتاسيوم وأكسجين حسب المعادلة :

$$2KlO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

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

العكسية **Irreversible reactions** .

وهناك نوع آخر من التفاعلات يحدث دائما في اتجاهين منعكسين، ويعرف بالتفاعلات العكسية **Reversible reactions** فإذا سخن الزئبق في وجود الأكسجين، فإن جزءا منه يتحول إلى أكسيد الزئبق .

وإذا سخن أكسيد الزئبق فإن جزءا 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 :

$$HgO \rightleftharpoons 2Hg + O_2 2$$

أي إن التفاعل العكسي عبارة عن تفاعلين متضادتين يحدثان في نفس الوقت . ويشير السهمان المعكوسان إلى حدوث التفاعل في اتجاهين منعكسين ، ويطلق على التفاعل المتجه من اليسار إلى اليمين التفاعل الطردي كما يطلق على التفاعل المتجه من اليمين إلى اليسار التفاعل المضاد .

وهناك أمثلة أخرى كثيرة ، فإذا سخن الهيدروجين مع بخار اليود في إناء مغلق فإن جزءا منهما يتحد ليعطي يوديد الهيدروجين ، وكذلك إذا سخن يوديد الهيدروجين في إناء مغلق، فإن جزءا منه يتحلل إلى يود وهيدروجين ، ويمكن تمثيل هذين التفاعلين بالمعادلة :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

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 :

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

تبعا لهذه المعادلة فإن واحد مول من الكحول تفاعل تماما مع واحد مول من حمض الخليك لينتج عن ذلك واحد مول من خلال الأيثيل وواحد مول من الماء ، ولكنه وجد عمليا أنه عندما يتفاعل واحد مول من الكحول مع واحد مول من حمض

الخليك فإنه في نهاية التفاعل يتكون $\frac{2}{3}$ مول من خلات الإيثيل و $\frac{2}{3}$ مول من الماء.

ويتبقى $\frac{1}{3}$ مول من الكحول و $\frac{1}{3}$ مول من حمض الخليك – مهما أعطينا التفاعل من وقت . وبنفس الطريقة إذا أضيف واحد مول من الماء إلى واحد مول من خلال الإيثيل فإن التفاعل يسير في اتجاه التفاعل العكسي .

وفي النهاية نجد أن $\frac{1}{3}$ مول من الكحول و $\frac{1}{3}$ مول من حمض الخليك قد تكونا وتبقى $\frac{2}{3}$ مول من خلال الإيثيل و $\frac{2}{3}$ مول من الماء لم يتفاعلا ، أي أنه سواء بدأنا بكحول وحمض أو بإستر 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 الطردي تقل تدريجيا نظرا للنقص المستمر في تركيز كل من الحمض والكحول .

أما سرعة التفاعل المضاد فإنها تزداد تدريجيا نظرا للازدياد المستمر في تركيز كل من الماء وخلات الإيثيل ، وعند لحظة معينة تصبح سرعة التفاعل الطردي مساوية لسرعة التفاعل المضاد .

وبعد ذلك يبقى تركيب الخليط ثابتاً لا يتغير بمرور الوقت . وهنا يقال: إن التفاعل قد أصبح في حالة اتزان كيميائي . وإذا بدأنا بخلات الإيثيل والماء ، فإننا سنصل إلى نفس حالة الاتزان ويكون المخلوط له نفس التركيب .

تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات العكسية :

يمكن أن نصف حالة الاتزان الكيميائي للتفاعلات العكسية بصيغة رياضية، وذلك بتطبيق قانون فعل الكتلة علي هذه التفاعلات ، وهي في حالة الاتزان ولنأخذ التفاعل التالي : $\mathbf{A + B \rightleftharpoons C + D}$

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

ونلاحظ أنه في أي لحظة أثناء التفاعل فإن سرعة التفاعل الطردي V_1 تتناسب طرديا مع تركيز كل من **A , B** . وبالمثل سرعة التفاعل المضاد V_2 تتناسب طرديا مع تركيز كل من **C , D** أي أن :

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

و

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

حيث k_1 و k_2 ثابتي السرعة للتفاعل الطردي والمضاد على الترتيب . وعند الوصول إلى حالة الاتزان تتساوى سرعة كل من التفاعلين ، أي أن :

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

$$\therefore \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2}$$

وبما أن كلا من k_1 و k_2 مقدار ثابت، فإن النسبة بينهما تكون أيضا مقدارا ثابتًا نرمز له بالرمز **k** ، أي أن :

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

حيث **[A]** و **[B]** و **[C]** و **[D]** تمثل تركيزات المواد المتفاعلة عندما يكون التفاعل في حالة اتزان . وتعرف **K** بثابت الاتزان .

ويمكن وضع المعادلة الأخيرة في صورة عامة ، فإذا كان لدينا التفاعل :

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$$

فإنه عند الوصول إلى حالة الاتزان يكون :

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

والمعادلة الأخيرة هي صورة عامة لقانون فعل الكتلة عند تطبيقه على التفاعلات العكسية وهي في حالة الاتزان، ولذلك فهي تعرف أيضا بقانون الاتزان الكيميائي .

ويمكن التعبير عن هذا القانون بالعبارة الآتية : " عند الوصول

إلى حالة الاتزان الكيميائي في تفاعل عكسي ، وعند درجة حرارة ثابتة ، فإن حاصل ضرب تركيزات المواد الناتجة من التفاعل مقسوما على حاصل ضرب تركيزات المواد الداخلة في التفاعل يساوي مقدارا ثابتاً ، على أن يكون تركيز كل مادة مرفوعا إلى أس يساوي عدد جزيئات أو أيونات المادة المبين في 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 وهي تساوي النسبة بين ثابتي السرعة للتفاعل الطردي والتفاعل المضاد ، فإذا كانت قيمة **K** كبيرة فإن هذا يعني أن التفاعل يميل إلى الاتجاه الطردي أكثر من الاتجاه المضاد .

وعند حالة الاتزان يكون تركيز المواد الناتجة من التفاعل كبيرا بالنسبة لتركيز المواد المتبقية أي الداخلة في التفاعل ، فإذا كنت قيمة **K** كبيرة جدا ($\mathbf{10^6}$ مثلاً)، فإن هذا يعني أن التفاعل الطردي يتم تقريبا إلى نهايته في حين أن التفاعل المضاد يمكن إهماله .

والعكس صحيح فإذا كانت **K** صغيرة جدا ($\mathbf{10^{-6}}$ مثلاً)، فإن التفاعل العكسي يكون هو السائد ، أما التفاعل الطردي فيمكن إهماله ؛ أما إذا كانت قيمة **K** تساوي واحد أو قريبة من ذلك فإن التفاعل يحدث في الاتجاهين بقدر كبير .

ويجب ملاحظة أن قيمة $\mathbf{K_C}$ تتوقف على درجة الحرارة، وذلك لأن درجة الحرارة تؤثر بدرجة مختلفة على سرعتي التفاعلين المتضادتين، علما بأن $\mathbf{K_C}$ تعني ثابت الاتزان للتركيز **C** . وأما في حالة التفاعلات التي تحدث بين الغازات ، فتتناسب تركيزاتها تناسبا طرديا مع ضغوطهما الجزيئية ، وذلك يعوض عن التركيز بالضغوط الجزيئية .

ففي التفاعل : $\mathbf{N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2N H_3}$

يعبر عن ثابت الاتزان باستخدام الضغط K_p بالعلاقة التالية :

$$Kp = \frac{P^2NH_3}{P_{N_2}.P^3_{H_2}}$$

العلاقة بين ثابت الاتزان باستخدام التركيز K_C وباستخدام الضغط Kp :

نفترض لدينا تفاعلاً غازيا انعكاسيا بين مادة تركيزها الابتدائي **aA** ، ومادة أخرى تركيزها الابتدائي **bB** ، لتكوين ذواتج التفاعل ذات التركيز **cC**، **dD** وكانت ضغوطها الجزيئية على الترتيب p^a_A، p^b_B، P^c_C، P^d_D .

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام التركيز بالعلاقة التالية :

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

وحيث إنه من المعادلة العامة للغازات ، يتناسب تركيز الغاز تناسبا طرديا مع ضغط الجزيء ، فإن :

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

وباستخدام تعبير الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة :

$$Kp = \frac{P^c_C.p^d_D}{P^a_A.P^b_B} \qquad Kp = \frac{(C_cRT)^c(C_DRT)^d}{(C_ART)^a(C_BRT)_b}$$

$$Kp = \frac{C^c_C.C^d_D}{C^a_A.C^b_B}\ \frac{(RT)^c.(RT)^d}{(RT)^a(RT)^b} = K_c.(RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$Kp = KC\ (RT)^{\Delta n}$$

- فإذا كانت عدد الجزيئات المتفاعلة يساوي عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل مثل التفاعل : $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$
- كانت $n = 0$ وتصبح $K_c = K_p$
- أما إذا كان التفاعل محصوبا بزيادة عدد الجزيئات أي

أن $(a+b) > (c+d)$ فـ..إن (Δn) تكـ..ون موجبـ..ة ، وبالتـ..الي $Kp > Kc$ عدديا .

- وإذا حدث نقص في عدد الجزيئات $(a+b) > (c+d)$، فـ.إن (Δn) تكـ.ون سالبة ، وتصبح $Kc > Kp$.

حـالات الاتـزان الكيميـائي :

يمكن أن تميز بين ثلاث حالات للاتزان الكيميائي، وهي :

(أ) الاتـ..زان المتجـ..انس :

ويختص هذا النوع بالتفاعلات التي تتم فـ.ي وسـ.ط متجـ.انس أي التفـ.اعلات المتجانسة حيث تكون جميعا لمواد المتفاعلة من نفس الصنف (سوائل أو غازات) .

ومن أمثلة الاتزان المتجانس في الحالة الغازية ما يلي :

$$N2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

ومن أمثلة الاتزان المتجانس في الحالة السائلة تفاعل الكحـ.ول مـ.ع حمـ.ض الخليك.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

(ب) الاتزان غير المتجانس :

ويخـ..تص هـ..ذا النـ..وع بالتفـ..اعلات غيـ..ر المتجانـ..سة حيـ..ث لا تكـ..ون جميـ..ع المـ..واد المتفاعلـ..ة مـ..ن نفـ..س الـ..صنف فقـ..د يكـ..ون بعـ.ضها صـ.لبا، والـ.بعض الآخـ.ر سـ.ائلاً ، أو غازيـ.ا، ومـ.ن أمثلـ.ة هـ.ذه التفاعلات ما يلي :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

(جـ) الاتزان في المحاليل الإلكتروليتية :

ويشمل هـ.ذا النـ.وع تـ.أين الأحمـ.اض والقواعـ.د والتفـ.اعلات الأيونيـ.ة ،

ومن أمثلتها :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^-$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي (قاعدة لوتشاتيليه) :

لقد وضع لوتشاتيليه 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 تغير في أحد العوامل المؤثرة على هذا الاتزان – كدرجة الحرارة أو الضغط أو التركيز – فإن التفاعل يسير في الاتجاه المضاد لهذا التغير، لكي يلاشي من أثره ويصف إلى حالة اتزان جديدة " .

وفيما يلي نوضح تأثير كل عامل على حدة :

1- تأثير درجة الحرارة :

يتوقف تأثير درجة الحرارة على التفاعلات المتزنة على ما إذا كان التفاعل طاردا للحرارة أو ماصا للحرارة؛ ولتوضيح ذلك سنأخذ المثالين التاليين :

(أ) تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \pm 46\ 8\ Cals$$

يتضح من هذه المعادلة أن التفاعل الطردي طارد للحرارة، بينما التفاعل المضاد ماص للحرارة ، فإذا رفعت درجة الحرارة فإن الاتزان يختل، وتطبيقاً لقاعدة لوتشاتيليه فإن التفاعل يسير في الاتجاه المضاد للتغير .

أي في اتجاه التفاعل الماص للحرارة . وعلى ذلك تتفكك بعض جزيئات ثالث أكسيد الكبريت إلى ثاني أكسيد كبريت وأكسجين، حيث تمتص كمية من الحرارة

لتلاشي الارتفاع في درجة الحرارة .

وبمعنى آخر فإن ارتفاع درجة الحرارة في هذا التفاعل يقلل من نسبة ثالث أكسيد الكبريت في الخليط المتزن ، والعكس صحيح فانخفاض درجة الحرارة يجعل التفاعل يسير في الاتجاه الطارد للحرارة أي في اتجاه تكوين ثالث أكسيد الكبريت .

(ب) اتحاد الأكسجين والنيتروجين لتكوين أكسيد النيتريك :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \pm 43.4 \text{ Cals}$$

من هذه المعادلة يتضح أن التفاعل الطردي ماص للحرارة، بينما التفاعل المضاد طارد للحرارة ، فإذا رفعت درجة الحرارة فإن التفاعل يسير في الاتجاه الطردي، حيث يتكون أكسيد النيتريك، وتمتص كمية من الحرارة تعوض التأثير الخارجي .

وبذلك يساعد رفع درجة الحرارة على حدوث التفاعل الطردي ، أي على زيادة نسبة **NO** في 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 في اتجاه التفاعل الماص للحرارة . كما أن خفض درجة الحرارة يجعل وضع الاتزان ينتقل في اتجاه التفاعل الطارد للحرارة .

2- تأثير الضغط :

من المعروف أنه عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة، فإن ضغط غاز ما – أو مجموعة من الغازات – يتناسب تناسبا طرديا مع عدد الجزيئات ، وذلك حسب المعادلة العامة للغازات ، ويتوقف تأثير الضغط على تفاعل ما على التغيرات المصاحبة للتفاعل ، حيث يمكن أن نميز بين ثلاث حالات :

أولاً : تفاعل مصحوب بنقص في عدد الجزيئات :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

نلاحظ في هذا المثال أن عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل 3 وعدد الجزيئات الناتجة من التفاعل 2 . وعلى ذلك فإن هذا التفاعل يتبعه نقص في العدد الكلي للجزيئات ، وبالتالي نقص في الضغط الكلي للنظام .

فإذا زاد الضغط الخارجي الواقع على النظام فإنه حسب قاعدة لوتشاتيليه يسير التفاعل في الاتجاه المضاد للتغير – أي في اتجاه النقص في الضغط .

والنتيجة هي أن زيادة الضغط تدفع التفاعل في الاتجاه الطردي حيث تزداد نسبة ثالث أكسيد الكبريت في الخليط المتزن، أي أن وضع الاتزان ينتقل جهة اليمين .

ثانيا : تفاعل يصحبه زيادة في عدد الجزيئات :

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

هذا التفاعل يصحبه زيادة في عدد الجزيئات، وبالتالي زيادة في الضغط وعلى ذلك فإن زيادة الضغط الواقع على النظام تدفع التفاعل في الاتجاه الذي يؤدي إلى قلة الضغط أي قلة عدد الجزيئات .

والنتيجة هي أن زيادة الضغط في هذا التفاعل تؤدي إلى زيادة نسبة خامس كلوريد الفوسفور في الخليط المتزن .

ثالثًا : تفاعل لا يصحبه تغير في عدد الجزيئات :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

في هذا التفاعل نجد أن عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل يساوي عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل ، أي أن التفاعل في كلا الاتجاهين لا يصحبه تغير في الضغط ، وعلى ذلك فإن تغير الضغط الواقع على النظام يؤثر على التفاعل الطردي بقدر ما يؤثر على التفاعل المضاد والنتيجة هي أن تغير الضغط لا يؤثر على وضع الاتزان .

تأثيـر التركيـز :

إذا كان لدينا التفاعل : $A + B \rightleftharpoons C + D$

فإنه في حالة الاتزان تكون قيمة الكسر $\frac{[C][D]}{[A][B]}$ مقدارا ثابتًا يساوي **K** (ثابت الاتزان) بفرض ثبوت درجة الحرارة .

ومعنى هذا أنه مهما تغيرت تركيزات المواد المتفاعلة، فإن التفاعل ينظم نفسه بحيث تبقى قيمة الكسر مساوية لقيمة **K** ، فلو أننا أضفنا كمية من المركب **A** إلـى 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 مـن المركـب **C** أو **D** مـن النظام المتزن فإن الاتزان يختل، وبذلك تتفاعل كمية مـن **A** مـع كميـة مـن **B** ليعوضان بعض النقص في **C** أو **D** .

مثـال :

وجد 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 كانـت **K** تساوي واحد، والآن إذا تفاعل واحد مول من أول أكسيد الكربون مع **5** مـول من الماء، فماذا تكون نسبة تحول أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون ؟

الحـل :

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$
$$(1-X) \quad (5-X) \quad X \quad X$$

نفـرض أن X مـول مـن أول أكـسيد الكربـون يتفاعـل مـع X مـول من الماء، حيـث يتكـون X مـول مـن ثـاني أكـسيد الكربـون، و X مـول من الهيدروجين .

فـإذا فرضـنا أن حجـم المخلـوط يـساوي V فـإن التركيـزات تكون كالآتي :

$$[CO] = \frac{(1-X)}{V} \quad , \quad [H_2O] = \frac{(5-X)}{V}$$

$$[CO_2] = \frac{X}{V} \quad , \quad [H_2] = \frac{X}{V}$$

$$\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = K \quad , \quad \frac{\frac{X}{V}\times\frac{X}{V}}{\frac{(1-X)}{V}\times\frac{(5-X}{V}} = 1$$

$$\therefore X = \frac{5}{6} = 0.83 \text{ mole} \quad \text{تقريبا} \qquad X^2 = 5 - 6X + X^2$$

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

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

تأثير العامل المساعد :

العامل المساعد يساعد على زيادة سرعة التفاعل ، ولكنه في حالة التفاعلات العكسية لا يؤثر على وضع الاتزان ؛ ذلك لأنه يؤثر على سرعة كل من التفاعلين المتضادين بنفس القدر، وبالتالي فإن العامل المساعد يعمل فقط على تقليل الزمن اللازم لحدوث حالة الاتزان .

تطبيقات قاعدة لوتشاتيليه :

من أهم هذه التطبيقات تحضير النشادر ، وتحضر النشادر في الصناعة بعدة طرق ، منها طريقة تعتمد على اتحاد النيتروجين مع الهيدروجين حسب المعادلة :

$$N_2 + 3H_2\ 2 \rightleftharpoons NH_3 + 22 \text{ Cals}$$

عند درجة الحرارة العادية لا يتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين، ولكنه في وجـود شرارة كهربائية تتكون نسبة صغيرة من النشادر .

وذلـك يرجـع إلـى أن الـشرارة الكهربائيـة لا تعمـل فقـط علـى تكوين النشادر بل تساعد في نفس الوقت على تفككها ، أي أن التفاعل مـن النـوع العكسي .

ولكي يمكن تحضير النشادر بكفاءة عالية، فإنه يجب أن نجعل التفاعل يسير في الاتجاه الطردي بقدر الإمكان أي نجعل الاتزان ينتقل جهة اليمين ويمكن تحقيق ذلك تحت الظروف التالية :

1-خفض درجة الحرارة :

نلاحظ أن التفاعل طارد للحرارة ؛ ولذلك فإن خفض درجة الحـرارة يـساعد على حدوث التفاعل في الاتجاه الطردي وفي الصناعة تـستخدم درجـة حـرارة تتراوح بين **400 و500**°م ؛ لأنه عند درجات حرارة أقل من ذلك يسير التفاعـل ببطء شديد .

2- زيـادة الضغـط :

توضـح معادلـة التفاعـل أن عـدد الجزيئـات الناتجـة أقـل مـن عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل؛ ولـذلك فـإن زيـادة الـضغط تـساعد علـى زيادة نسبة الأمونيا في الخليط المتزن ، ويتبين ذلك أيضا من المنحنيات الموضحة في الشكل .

3- إزالة ناتج التفاعل :

يمكن أن نجعل التفاعل يسير باستمرار من اليسار إلى اليمين بإزالـة النـشادر الناتجة أولاً بأول ، ويتم ذلك في الصناعة عن طريق الإسالة .

4- استخدام عامل مساعد :

نظرا لأن التفاعل بطيء فإنه يستخدم عامل مساعد مثل أكسيد الحديـد، حيـث يمكن الوصول إلى حالة الاتزان في دقائق .

تطبيقات قاعدة لوشاتيليه على الاتزان الفيزيائي :

تأثير الضغط على الذوبانية :

إذا وضـع محلـول غـازي فـي حالـة اتـزان مـع الغـاز نفـسه في أسطوانة عليها مكبس، ثم أثرنا بـضغط علـى المحلـول والغـاز المتـزن معه ، فإننا سوف نلاحظ حـدوث نقـص فـي حجـم الغـاز، أي أنـه لكـي لا يتغير ضغط الغاز نتيجة لتحريك المكـبس إلـى أسـفل ، فـإن ذوبانيـة الغـاز تزداد في المحلول .

والعكـس صـحيح ، أي أنـه إذا حركنـا المكـبس إلـى أعلـى ، فـإن حجم الغاز سوف يزداد ، ولكن لا يقـل ضـغط الغـاز ، فـإن ذوبانيـة الغـاز سوف تقل في المحاليل .

وبالمثل بالنسبة لذوبانية مواد صلبة في مذيب ، فإذا كانت الذوبانية مـصحوبة بـنقص فـي الحجـم ، فـإن الذوبانيـة تـزداد بزيـادة الـضغط المـؤثر . أما إذا كانت الذوبانية مـصحوبة بزيـادة فـي الحجـم فـإن الذوبانيـة سـوف تقل بزيادة الضغط .

تأثير الحرارة على الذوبانية :

حيث إن ذوبان نترات البوتاسيوم في الماء عملية ماصة للحـرارة ، فإنـه إذا تعـرض محلـول مركـز مـن نتـرات البوتاسـيوم ، فـي حالـة اتـزان مع نترات البوتاسيوم الـصلبة للتـسخين ، فـإن التغيـر الـذي سـوف يحـدث للنظـام لكـي يتلاشـى تـأثير الحـرارة المكتـسبة ، هـو زيـادة ذوبانيـة نترات البوتاسيوم .

وبعبارة أخرى ، فإن ذوبانية جميع المواد التي يـصحب ذوبانهـا امتـصاص حـرارة ، سـوف تـزداد برفـع درجـة الحـرارة ، أمـا المـواد التي يصحب ذوبانها انبعاث حـرارة، مثـل: الـصودا الكاويـة ، وخـلات الكالسيوم ، وهيدروكسيد الكالسيوم ، فـإن ذوبانيتهـا سـوف تـزداد عنـد خفض درجة الحرارة .

تأثير الضغط على درجة انصهار الثلج :

إن درجة انصهار الثلج تنقص عند ضغوط عالية ، والجدير بالذكر أن تحـول الماء إلى ثلج يصحبه زيادة في الحجم . علما بأن حجم واحد مول من المـاء عنـد درجة الصفر المئوي وضغطه واحد جو يساوي **18** مل، وإذا تحول إلى ثلج يصبح حجمه **19.26** مل .

فإذا وضع خليط من الثلج والماء عند درجة الصفر المئوي وضغط واحد جـو في أسطوانة بها مكبس محكم بحيث يزداد الضغط على الخليط ، فإن الحجم سـوف ينقص نتيجة لانصهار الثلج .

أو بعبارة أخرى فإنه عند درجة الحرارة الثابتة (صفر °م) سوف يحاول النظام التقليل من تأثير الضغط طبقًا لمبدأ لوشاتيليه، أو بعبارة أخرى سوف تنقص درجة انصهار الثلج بزيادة الضغط الواقع عليه .

تطبيقات قاعدة لوتشاتيليه على الاتزان الكيميائي :

تأثير التغير في درجة الحرارة :

طبقًا لمبدأ لوتشاتيليه ، يقاوم التفاعل الكيميائي المتزن التأثير الحراري ، وذلك بإزاحة التفاعل في الناحية التي يحدث فيها امتصاص للحرارة ، ومن ناحية أخرى إذا برد مخلوط التفاعل عند الاتزان ، فإن التفاعل سوف يزاح في الناحيـة التـي تنبعث منها الحرارة :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad \Delta H = -219$$ كيلو سعر

وفيه يكون تفاعل تكوين الأمونيا طاردا للحرارة ، وعكس هذا التفاعل مـاص للحرارة، وعند الاتزان يسري التفاعلان الطردي ، والعكسي بنفس المعدل ، بحيث إن الحرارة الناتجة من التفاعل الطردي سوف تمتص في التفاعـل العكـسي ، ولا يلاحظ أي تغيير حراري .

ويؤدي تسخين النظام المتزن إلى إزاحة الاتزان ناحية اليسار ونقص قيمة K_p ، وإذا برد النظام ، فإن الاتزان سوف يزاح ناحية اليمين ، وتـزداد قيمـة K_p فـي

التفاعل المتزن الذي تكون فيه قيمة حرارة التفاعل ضئيلة جدا ، فإن قيمة ثابت الاتزان تتأثر تأثرا بسيطًا بتغير درجة الحرارة .

تأثير التغير في التركيز :

من المعلوم أنه عند الاتزان ، يكون عدد من تركيزات المواد المتفاعلة ، والناتجة من التفاعل موجودا في وسط التفاعل، ففي التفاعل التالي عند درجة حرارة ثابتة : $A + B \rightleftharpoons C + D$

تكون قيمة ثابت الاتزان باستخدام التركيز هي : $K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$

وعند إضافة كميات إضافية من **A** أو **B** ، فإن الاتزان سوف يزاح ناحية اليمين نظرا لاشتراك **A** أو **B** المضافة في التفاعل .

وبعبارة أخرى ، فإنه طبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، يجب أن تعوض الزيادة في تركيز **A** أو **B** ، جزئيا على الأقل عن طريق إزاحة الاتزان ، أي 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، وفي كلتا الحالتين فإن معدلات التفاعلين المتضادتين 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 .

وهكذا نجد أنه يمكن أن نجعل التفاعل يسري إلى النهاية بإزاحة إحدى المواد الناتجة كلما تكونت، حيث إنها تدفع النظام إلى أن يعوض ما أزيح منه طبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، بإنتاج زيادة من هذه المادة .

تأثير التغير في الضغط :

طبقًا لقاعدة لوشاتيليه ، فإن الزيادة في الضغط الواقع على تفاعل متزن عند درجة حرارة ثابتة يشتمل على تغير في عدد الجزيئات الموجودة على جانبي المعادلة سوف ينتج عنها إزاحة الاتزان في الناحية التي يصحبها نقص في الحجم أي 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 ($N_2 + 3H_2$) تعطي حجمين (من النشادر $2NH_3$) من منتج التفاعل .

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

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

إما إذا كان عدد الجزيئات متساويا على جانبي التفاعل، فإن الضغط لا يؤثر على حالة اتزان التفاعلات .

تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان:

لكي يمكن التنبؤ بتأثير التغير في درجة الحرارة على نظام في حالة اتزان ، لابد من معرفة نوع التغير الكيميائي الحراري للتفاعل الكيميائي . فعند تكوين المعادلة الكيميائية الحرارية لتصنيع الأمونيا هي :

$N_{2(g)} + 3H2_{(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ $\Delta H = -22.1$ كيلو سعر

وإذا كانت K_1 , K_2 هي ثابتي الاتزان عند درجتي حرارة T_1، T_2 ، فإن :

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

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

وبطرح المعادلة (2) من المعادلة (1) :

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

$$\text{أو} \quad \log \left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

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

تطبيقات قانون الاتزان ، وقاعدة لوشاتيليه :

أولاً : في التفاعلات الغازية المتجانسة :

تكون هذه التفاعلات مصحوبة بتساوي عدد الجزيئات على جانبي المعادلة ، أو بتغيرها .

(أ) اتزان بين مواد غازية يتساوي فيها عدد الجزيئات على جانبي المعادلة:

وأمثلة هذا النوع من التفاعلات هي :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI \quad , \quad 2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$$

وفي مثل هذه الحالات تكون $K_p = K_c$ بالنسبة للتفاعلات الانعكاسية .

وسوف ندرس اتزان يوديد الهيدروجين ، كمثال :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

عدد المولات الموجودة عند البداية : a b o

عدد المولات الموجودة عند الاتزان : $(a-x)\quad (b-x)\quad 2x$

التركيز عند الاتزان (مول / لتر) $(H_2) = \frac{a-x}{v}\quad (I_2)\ \frac{b-x}{v}\quad (HI) = \frac{2x}{v}$

حيث (V) الحجم الكلي لمخلوط التفاعل باللتر .

وينطبق قانون الاتزان الكيميائي :

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

ويجب أن يلاحظ أن الحجم V قد اختفى من المعادلة ، كما يختفي أيضا الضغط p من معادلة K_p . وهذه الحالة مميزة لجميع التفاعلات التي يكون فيها $n = 0$.

وحيث إن V ، فإن ثابت الاتزان يبقى دون تغير عندما يتغير الحجم وكذلك الضغط ، ونظرا 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 في تركيز إحدى المواد المتفاعلة ، أو الناتجة من التفاعل .

(ب) اتزان بين مواد غازية لا يتساوى فيها عدد الجزيئات على جانبي معادلة التفاعل، ومن أمثلتها :

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$
$$2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3$$

وفي جميع هذه التفاعلات لا تتساوى قيمتا K_c ، K_p ، ويكون العلاقة بينهما :

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

حيث : Δn الفرق في 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 .

(جـ) تفكك كلوريد الفسفور في إناء مقفل حجمه V :

نعتبر أن لدينا إناء به **n** مول من PCl_5 ، وحجمه **V** ، ودرجة تفككه هي : $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
عدد المولات الموجودة في البداية :	**n**	**0**	**0**
عدد المولات الموجودة عند الاتزان :	**n(1-α)**	**nα**	**nα**

التركيز عند الاتزان $[PCl_5] = \frac{n(1-\alpha)}{V}$ $PCl_2 = \frac{\alpha - n}{V}$ $[Cl_2] = \frac{\alpha - n}{V}$

وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام التركيز :

$$\frac{n\alpha}{V} \qquad \frac{n\alpha}{V}$$

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

ويلاحظ أن الحجم **V** يظهر في مقام معادلة الاتزان ، ولكي يمكن الإبقاء على ثابته عند درجة حرارة 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 :

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

الضغط الجزئي لكل مكونة = الضغط الكلي× $\frac{\text{عدد مولات المكونة}}{\text{عدد المولات الكلية}}$ (قانون دالتون)

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

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

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

وبتطبيق قانون الاتزان الكيميائي باستخدام الضغط :

$$K_p = \frac{P_{PCl_3}\ P_{PCl_2}}{P_{PCl_5}} = -\frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)p\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)p}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}P$$

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 لوشاتيليه .

اتزان الأمونيا :

تنتج الأمونيا من اتحاد جزء من النتروجين مع 3 أجزاء من الهيدروجين ويكون التفاعل انعكاسيا ، ويمكن توضيحه فيما يلي :

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

عدد المولات عند البداية : 1 3 0

عدد المولات عند الاتزان : (1-x) 3(1-x) 2x

وباعتبار أن الحجم الكلي للخليط = V

فإن التركيزات الجزيئية عند الاتزان: $[N_2]=\frac{1-x}{v}$ $[H_2]=\frac{3-3x}{v}$ $[NH_3]=\frac{2x}{v}$

وبالتعويض في معادلة ثابت الاتزان إيجاد قيمة K_c :

$$K_c=\frac{[NH_3]^2}{[N_3][H_2]^3}=\frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right)\left(\frac{3-3x}{V}\right)^3}=\frac{4x2V^2}{(1-x)(3-3x)^3}=\frac{4x^2V^2}{27(1-x)^4}$$

ويتضح من وجود V في بسط هذه العلاقة ، أن الاتزان يتأثر بتغير الضغط الواقع على النظام ، بالإضافة إلى تأثره 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 تساوي

(4-2x) = (1-x)+(3-3x)+2x =

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

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

الضغط الجزئي للأمونيا: $P = P_{NH_2}\ \frac{2x}{4-2x}$

وبالتعويض في معادلة ثابت الاتزان باستخدام الضغط K_P :

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

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 :

$$K_P=\frac{64x^2}{27P^2} \qquad \text{أو} \qquad x^2=\frac{27}{64}K_pP^2$$

وحيث إن K_P ثابت عند درجة حرارة ثابتة ، فإنه من الواضح أن $x\alpha p$ وبعبارة أخرى ، يزداد تكوين الأمونيا بزيادة الضغط ، ويتفق ذلك مع قاعدة لوشاتيليه والذي بمقتضاه يزاح الاتزان ناحية تكوين

الأمونيا عند زيادة الضغط وبذلك ؛ فإنه في صناعة الأمونيا يستخدم ضغط قدره **200** جو أو أكثر .

وحيث إن التفاعل طارد للحرارة ، فقد وجد أن زيادة درجة الحرارة عن 400–500 م تقلل من نسبة الناتج من الأمونيا . ويكون التفاعل بطيئًا جدا عند درجات حرارة أقل . كما تؤدي إزاحة النواتج أولاً بأول من وسط التفاعل إلى سريان التفاعل باستمرار من اليسار إلى اليمين .

تأثير إضافة غاز خامل على الاتزان :

نجد أنه في التفاعلات التي يكون فيها $\Delta n = 0$ ، سوف تؤدي إضافة غاز خامل ببساطة إلى زيادة الضغط الكلي للنظام ، دون تغيير الضغوط الجزئية للأنواع الداخلة في التفاعل .

وقد رأينا أن التفاعلات التي لا يصحبها تغير في عدد الجزيئات لا تتأثر بالتغير في الضغط ؛ ولذلك فإن إضافة غاز خامل إلى مثل هذا النوع من التفاعل لا يؤثر على مدى التفاعل عند الاتزان .

أما بالنسبة للتفاعلات التي يكون فيها $\Delta n \neq 0$ ، فإن إضافة غاز خامل تؤثر على مدى التفاعل عند الاتزان ، بشرط أنه يؤدي الغاز الخامل المضاف إلى إنقاص الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة ، والناتجة من التفاعل عند الضغط الكلي عند الاتزان .

ولتعتبر تفاعل تفكك خامس كلوريد الفوسفور :

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

وتعبير ثابت الاتزان باستخدام الضغط هو : $K_p = \dfrac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$

وتعبير ثابت الاتزان باستخدام التركيز هو : $K_c = \dfrac{n\alpha^2}{(1-\alpha)v}$

مثال :

احسب K_p للتفاعل المتزن التالي عند ضغط كلي يساوي واحد جو عندما تكون

درجة تفكك المادة (A) = 25% ، ثم احسب درجة التفكك عندما يضاف غاز خامل ضغطه الجزئي = 0.5 جو، عند ضغط كلي للخليط قدره واحد جو عند الاتزان .

الحـ . ـل :

$$A \rightleftharpoons B + C$$

عدد المولات عند البداية : 1 0 0

عدد المولات عند الاتزان : 0.75 0.25 0.25

الضغط الكلي عند الاتزان = 0.25 + 0.25 + 0.75 = 1.25 جو

الضغط الجزئي للمادة (A)، أي P_A عند الاتزان = $P\frac{0.75}{1.25} = P\frac{3}{5}$

الضغط الجزئي للمادة (B)، أي P_B عند الاتزان = $P\frac{0.25}{1.25} = P\frac{1}{5}$

الضغط الجزئي للمادة (C)، أي P_C عند الاتزان = $P\frac{0.25}{1.25} = P\frac{1}{5}$

وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام الضغط :

$$K_p = \frac{P_B . P_C}{P_A} = \frac{P\frac{1}{5} \times P\frac{1}{5}}{P\frac{3}{5}} = P\frac{1}{15}$$

وحيث إن P = 1 جو ، $K_p = \frac{1}{15}$

وإذا فرضنا أن درجات التفكك هي α، وحيث إن الضغط الجزئي للغاز الخامل = 0.5 جو ، فإن الضغط الجزئي للمواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل = 0.5 جو والمجموع الكلي لمولات المواد المتفاعلة، والناتجة من التفاعل = (1+α) .

الضغط الجزئي للمادة (A) $P_A = \frac{1}{2} \cdot (\frac{1-\alpha}{1+\alpha})$.

الضغط الجزئي للمادة (B) $P_B = \frac{1}{2} \cdot (\frac{\alpha}{1+\alpha})$.

الضغط الجزئي للمادة (C) $P_C = \frac{1}{2} \cdot (\frac{\alpha}{1+\alpha})$.

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

ومنها نجد أن : $\alpha = 0.343$

ويتضح من هذا المثال أنه بالنسبة للتفاعل الذي يصحبه في عـدد الجزيئـات وعند ضغط ثابت تزداد درجة التفكك من **0.25** إلى **0.343** في وجود غاز خامل.

الاتزان الكيميائي في المحاليل :

(أ) تفاعلات كيميائية في المحاليل ، مثل : الأسترة ، والتحلل المائي :

يعتبر اتزان خلات أيثيل – ماء – حمض خليك ، كحول إيثيلي مثلاً للاتـزان المتجانس في محلول

$$CH_3 + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$\frac{a}{v}=1 \qquad \frac{b}{v}=1$$

التركيزات عند البداية (مول / لتر) :

$$0 \qquad 0$$

التركيزات عند الاتزان (مول / لتر) :

$$\frac{a-x}{V}=\frac{1}{3} \qquad \frac{b-x}{V}=\frac{1}{3} \qquad \frac{x}{V}=\frac{2}{3} \qquad \frac{x}{V}=\frac{2}{3}$$

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 الذي يتساوى فيه عدد الجزيئات على جانبي المعادلة **(n=0)** ، يتغير الضغط الواقع على النظام ، ولكن تتأثر قيمة K_C بتغيـر درجـة الحرارة ، وتركيز المواد الموجودة عند الاتزان .

(ب) التفـكك الإلكتروليتـي :

ينطبق قانون فعل الكتلة ، وقانون الاتزان على جميع التفـاعلات الانعكاسـية ومنها تأين الإلكتروليتات الضعيفة .

فمثلاً في تفاعل تفكك حمض الخليك ، وهو الكتروليت ضعيف.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

نجد أن تطبيق قانون الاتزان: $\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = K_C$

ويعرف ثابت الاتزان في هذه الحالة ، بثابت التأين (**Ionization constant**) ، وفي هذه الحالة يكون حاصل ضرب تركيز أيون الهيدروجين × تركيز أيون الخلات (بالجرام أيون في اللتر) ، يساوي مقدارا ثابتاً ، عند درجة حرارة ثابتة ، ويعرف بثابت التأين .

الاتزان غير المتجانس :

تشتمل الأنظمة غير المتجانسة المترتبة على صنفين أو أكثر ، أحدهما: صلب، أو سائل ، ويعتمد تطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان غير المتجانس ، على حقيقة أن فعالية الصلب النقي أو السائل تساوي الوحدة ، وأن الضغط البخاري للمادة الصلبة يكون صغيرا جدا يمكن إهماله إذا ما قورن بضغط الغاز المتزن معه، وذلك حتى درجات حرارة عالية .

(أ) اتزان حديد – أكسيد حديديك – بخار ماء :

إذا مر بخار الماء على حديد سخن لدرجة الاحمرار ، فإنه يتحول إلى هيدروجين، وعند إمرار الهيدروجين فوق أكسيد الحديديك ، فإن الأخير يختزل إلى حديد .

وإذا وضعت كمية من الماء في إناء حديدي لم يسخن ، فإن بعض البخار يتحول إلى هيدروجين وتنشأ حالة اتزان :

$$3Fe_{(s)} + 4\,H_2O_{(v)} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

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

$$K_C = \frac{[Fe_3O_4]X[H_2]^4}{[Fe]^3[H_2O]^4}$$

وقد تبين من التجارب المعملية ، أنه عند درجة حرارة ثابتة ، توجد قيمة ثابتة لنسبة تركيز بخار الماء إلى الهيدروجين . ويؤدي ذلك إلى الاقتراح بأنه في مث.ل هذا الاتزان غير المتجانس ، يكون تركيز الصلب المتفاعل الحديد في هذا المثال ، أو الناتج من التفاعل أكسيد الحديديك في هذا المثال يكون ثابتًا .

ويعبر حينئذ عن الاتزان بالعلاقة التالية :

$$K_C = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4} \qquad \text{أو} \qquad K_C = \frac{[H_2]}{[H_2O]}$$

ويوضح ذلك نتائج التجارب المعملية ، وأمكن بذلك التعبير في معادل.ة ثاب.ت الاتزان عن اتزان متجانس .

(ب) التفكك الحراري لكربونات الكالسيوم :

يعتبر التفكك الحراري لكربون الكالسيوم مثالاً لاتزان صلب – غاز . فعند.ما تسخن كربونات الكالسيوم في إناء مغلق لمدة معينة من الزمن ، سوف ينشأ الاتزان التالي :

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام الضغط

$$K_P = \frac{{}^{P}CaO\,{}^{P}CO_2}{{}^{P}CaCO3}$$

* * *

" أمثلـة محلولـة "

مثـال (1) :

في تجربة لتحضير خلات الإيثيل أضيف واحد جرام – جزيء مـن حمـض الخليك إلى واحد جرام – جزيء من الكحول الإيثيل، وعند نهاية التفاعـل (حالـة الاتزان) وجد أنه قد تكون $^2/_3$ جرام – جزيء من خلال الإيثيل و $^2/_3$ مـول مـن الماء . احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل .

الحـل :

لحل هذه المسألة تكتب معادلة التفاعل ويكتب تحتها بيانات المسألة عند حالي الاتزان كالآتي :

$$CH_3 + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$(1-{}^2/_3)$	$(1-{}^2/_3)$	$^2/_3$	$^2/_3$
عدد الجرامات الجزيئية المتبقية	عدد الجرامات الجزيئية المتبقية	عدد الجرامات الجزيئية الناتجة	عدد الجرامات الجزيئية الناتجة

فإذا فرضنا أن حجم المخلوط يساوي V لتر، فإن التركيزات الجزيئية للمـواد المتزنة تكون كالآتي :

$$[CH_3COOH] = (1-{}^2/_3)/V = ({}^1/_3)/V \quad M$$
$$[C_2H_5OH] = (1-{}^2/_3)/V = ({}^1/_3)/V \quad M$$
$$[CH_3COOC_2H_5] = (1-{}^2/_3)/V = ({}^2/_3)/V \quad M$$
$$[H_2O] \quad ({}^2/_3)/V \quad M$$

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = \frac{({}^2/_3)/V \times ({}^2/_3)/V}{({}^1/_3)/V \times ({}^1/_3)/V} = 4$$

مثـ . ـال (2) :

وجد في تجربة عملية أنه إذا تفاعل واحد مول من أول أكسيد الكربـ . ـون مـ . ـع واحد مول من بخار الماء عند **850** ° م، فإنه في نهاية التفاعل (عند حالة الاتزان) يتكون **0.5** مول من ثاني أكسيد الكربون، و **0.5** مول من الهيدروجين . احـ . ـسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل عند تلك الدرجة .

الحـ . ـل :

تكتب معادلة التفاعل، وتدون تحتها بيانات المسألة عند حالة الاتزان كالآتي :

$$\underset{(1-0.5)}{CO} + \underset{(1-0.5)}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{0.5}{CO_2} + \underset{0.5}{H_2}$$

فإذا فرضنا أن حجم المخلوط يساوي **V** لتر، فإن تركيزت المواد المتزنة تكون كالآتي :

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

$$[H_2O] = (1-0.5)/V = 0.5/V \quad M$$

$$[CO_2] = 0.5/V \quad M$$

$$[H_2] = 0.5/V \quad M$$

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{0.5/V \times 0.5/V}{0.5/V \times 0.5/V} = 1$$

مثـ . ـال (3) :

خُلط **0.05** جرام – جزيء من بخار اليود مع **0.05** جـ . ـرام – جـ . ـزيء مـ . ـن الهيدروجين في حجم مقداره واحد لتر عند درجة حرارة معينـ . ـة . وعنـ . ـد نهايـ . ـة التفاعل (عند حالة الاتزان) وجد أنه قد تحول **20%** من المواد المتفاعلة إلى يوديد هيدروجين . احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل عند نفس درجة الحرارة .

الحـ . ـل :

نكتب أولاً معادلة التفاعل :

$$\underset{(0.05-X)}{H_2} + \underset{(0.05-X)}{I_2} \rightleftharpoons \underset{2X}{2HI}$$

$$\underset{0.04}{} \qquad \underset{0.04}{} \qquad \underset{0.02}{}$$

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 :

مثال (4) :

إناء حجمه لتر يحتوي على خليط من غازات H_2، I_2، **HI** على الترتيب في حالة اتزان عند درجة **721K** ، وعدد مولات كل مادة على الترتيب 1.84×10^{-3} ، 1.30×10^{-3} ، احسب قيمة ثابت الاتزان للتفاعل

$$H_{2\,(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

الحل :

$$K_C = \frac{[HI]_2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.3\times10^{-2})^2}{(1.84\times10^{-3})^2} \qquad K_C = \frac{1.69\times10^{-4}}{3.38\times10^{-6}} = 50$$

مثال (5) :

إناء حجمه لتر يحتوي على خليط من غازات **0.476 mol** من $SO_{3(g)}$ عند درجة 1105 K ، احسب قيمة K_C للتفاعل :

$$SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

1- في البداية	0.476 مول	Zero مول	Zero مول
2- التغيرات الحادثة	-2 x مول	+ 2x مول	+ X مول
3- عند الاتزان	0.238 مول	0.238 مول	0.119 + مول

$$\frac{[SO]^2[O_2]}{[SO_2]^2} = \frac{(0.238)^2\times0.119}{(0.238)^2} = 0.119 \text{ مول}$$

مثال (6) :

K_C للتفاعل $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ تساوي **50.5** ، فإذا

أدخل **0.015 mol** من H_2 و **0.02 mol** من I_2 في إناء حجمه لتر عند درجة **721 K** ، احسب تركيز كلا من H_2، I_2، **HI** عند الاتزان .

الحل :

	$H_{2(g)}$	+ $I_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$ $2HI_{(g)}$
1- في البداية	0.015 مول	0.02 مول	Zero مول
2- التغيرات الحادثة	- x مول	- x مول	+ 2X مول
3- عند الاتزان	(0.015-x) مول	(0.02-x) مول	2x مول

$$K_C = \frac{[HI]_2}{[H_2][I_2]} \quad 50.5 = \frac{(2x)^2}{(0.015-x)(0.02-x)}$$

$$50.5 = \frac{4x^2}{x^2 - 0.035 + 0.0003} \quad ، \quad 46.5\,x^2 - 1.77\,x + 0.015 = 0$$

باستخدام المعادلة : $ax2 + bx + c = 0$

$$x = b \pm \sqrt{b^2 - 4ac} \;/\; 2a$$

$$x = \frac{(-1.77)^2 \pm \sqrt{-(1.77)^2 - 4\times 46.5\times 0.015}}{2\times 46.5}$$

$x = 0.025$ و 0.013

القيمة **(0.025)** مرفوضة ؛ لأنها أكبر من التركيز الابتدائي لكل من H_2 ، I_2 والقيمة الثانية **0.013** هي القيمة الصحيحة .

عند الاتزان $[H_2] = 0.015\text{-}x = 0.015 - 0.013 = 0.002$ مول/لتر

$[H_2] = 0.020\ \text{-}x = 0.020 - 0.013 = 0.007$ مول/لتر

$[HI] = 2x = 2\ x\ 0.013 = 0.026$ مول/لتر

مثال (7) :

للتفاعل التالي : $SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$

K_C تساوي **0.0271** مول /لتر عند درجة **1100 K** ، احسب K_P عند نفس الدرجة .

الحـ . ـل:

$$\Delta N = (n_p)g - (n_r)_g = 3 - 2 = +1$$

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

$$K_p = 0.0271\,(0.082 \times 1100)^1 = 2.44$$

لاحظ أن $K_p > K_C$ حيث قيمة Δn موجبة .

احـ . ـسب قيمـ . ـة K_p لكـ . ـل مـ . ـن التفـ . ـاعلات الـ . ـثلاث التاليـ . ـة مـ . ـن المعلومات المعطاة.

a) $I_2(g) + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,ICl_{(g)}$ $\quad K_c = 2 \times 10^5$ عنـ.ـد $25°\,C$

b) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$ $\quad K_c = 0.90$ عنـ.ـد $120°\,C$

c) $CaCO_{3(g)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ $\quad K_c = 6 \times 10^{-3}$ عنـ.ـد $740°\,C$

مثـ . ـال (8) :

احسب الضغط الجزئي لغاز **CO** في نظام متزن يكون فيه الـ . ـضغط الجزئـ . ـي لغاز CO_2 مساويا **0.1 atm** . علما بأن **Kp** عند **C1000 °** تساوي **167.5 atm** للتفاعل التالي :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

الحـ . ـل :

$$Kp = \frac{(P_{co})^2}{P_{co\,2}} \qquad 167.5 = \frac{(Pco)^2}{0.1} \qquad (P_{CO})^2 = 16.75$$

$P_{co} = 4.10$ atm $\quad$ الضغط الجزئي لغاز CO_2

مثـ . ـال (9) :

إذا كانت **Kp** عند **1000 °C** تساوي **0.403** بالنسبة للتفاعل :

$$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$$

فإذا أدخلت كمية كبيرة من $FeO_{(s)}$ في وعاء عند درجة **1000 °C** ويحتـ . ـوي على غاز **CO** عند ضغط يعادل **1 atm**. احسب ضغط كل من غـ . ـاز **CO**، CO_2 عند الاتزان .

الحـ . ـل :

من معادلة التفاعل :

$$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$$

عند البداية	1 atm	Zero atm
التغيرات الحادثة	- x atm	+ x atm
عند الاتزان	(1-x) atm	+ x mol

$$K_p = \frac{Pco_2}{Pco} \qquad 0.403 = \frac{x}{1-x}$$

$$X = 0.403 - 0.403\ x \ ،\ 1.403\ x = 0.403 \ ،\ x = \frac{0.403}{1.403} = 0.287\ atm$$

ضغط غاز CO_2 عند الاتزان $P_{co2} = x = 0.287\ atm$.

ضغط غاز CO عند الاتزان $P_{co} = 1\text{-}x = 1\text{-}0.287 = 0.713\ atm$.

مثـ . ـال (10) :

عند درجة حرارة معينة K_C للتفاعل التالي :

$$H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

تساوي **50.5** فإذا علمت أن التركيزات الابتدائية لكل من المتفاعلات والنواتج كالآتي:

$$[HI] = 0.025\ M \ ،[I_2]=0.0012\ M \ ،[H_2] = 0.015\ M$$

وضح هل التفاعل في حالتي اتزان أم لا ؟ وفي أي اتجـ . اه يمكـ . ن أن يـ . سير التفاعل إن لم يكن في حالة اتزان :

الحـ . ـل :

نحسب قيمة **Q** أولاً : $\frac{[HI]^2}{[H_2][I]} = \frac{0.025}{0.015 \times 0.0012} = 34.7$

قيمة **Q** تساوي **34.7** ، أي أصغر من K_c $(Q<K_c)$ التفاعل ليس فـ . ي حالـ . ة اتزان ويسري في الاتجاه الطردي .

مثـ . ـال (11) :

K_c عند $827\ ^\circ C$ تساوي $36.9\ L/mol$ للتفاعل الآتي :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

مول/لتر	$\frac{0.05}{5}$	$\frac{0.3}{5}$	$\frac{0.125}{5}$
التركيزات	0.01	0.06	0.025

نحسب قيمة Q للتفاعل : $Q = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2][O_2]} = \frac{(0.025)^2}{(0.01)^2(.06)} = 104.2$

حيث إن قيمة: $Q = 104.2$ ، $K_C = 36.9$.

التفاعل ليس في حالة اتزان؛ لأن: $Q > K_C$.

مثـ . ـال (12) :

في التفاعل : $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

K_C عند درجة K 690 تساوي 0.1 ، في إناء حجمه لتر خلط 1 مـ . ول مـ . ن CO ، 1 مول من H_2O ، 0.5 مول من CO_2 ، 0.1 مول H_2 . وضح إذا كـ . ان التفاعل في حالة اتزان أم لا ؟ في أي اتجاه يمكن أن يسري التفاعل إن لم يكن في حالة اتزان ؟

الحـ . ـل :

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

مول 1 مول 1 مول 0.5 مول 0.1

نحسب قيمة Q أولاً :

$$Q = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{0.5 \times 0.1}{1 \times 1} = 0.5$$

$Q = 0.05$ $K_C = 0.1$

$Q < K_C$

- التفاعل ليس في حالة اتزان .
- يسري التفاعل في الاتجاه الطردي .

" الأسئلـة "

1- ماذا تعني بثابت سرعة التفاعل الكيميائي ، وما هي العوامل التي تـؤثر علـى سرعة التفاعل الكيميائي ؟

2- اكتب نبذة عن التفاعلات المحفزة المتجانسة ، والتفاعلات المحفزة غير المتجانسة .

3- اكتب نبذة مختصرة عن ميكانيكية العامل الحفزي .

4- ما هي الخصائص العامة للتفاعلات التي تسري في وجود عوامل حافزة ؟

5- اشرح ماذا تعني بتفاعل انعكاسي ، وتفاعل غير انعكاسي . وضح إجابتك بأمثلة .

6- اشرح ماذا تعني بالاتزان الكيميائي . وأوجد المعادلة التي توضح حالة الاتزان .

7- أوجد العلاقة بين ثابت الاتزان باستخدام التركيز ، وثابت الاتزان باستخدام الضغط .

8- اشرح مبدأ لوشاتيليه ووضح تطبيقه على الاتزان الفيزيائي .

9- اشرح تطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزانات التالية :

(أ) اتزان غازي متجانس تكون فيه $n=0$ ، وآخر تكون فيه $n\neq0$.

(ب) اتزان متجانس في محلول. (ج) اتزان غير متجانس.

وضح إجابتك بأمثلة في كل حالة ، وبين كيف يمكن إزاحة الاتزان في كل حالة بما يتفق مع مبدأ لوشاتيليه . اشرح تأثير إضافة غاز خامل على اتزان فعال غاز متجانس .

10- اشرح خصائص ثابتي الاتزان K_P ، K_C .

11- إذا علمت أن ثابت اتزان التفاعل $H_2O \rightleftharpoons H_2+{}^1/_2\ O_2$ ، والتفاعل $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O+CO$ ، كيف يمكن حساب ثابت اتزان التفاعل التالي : $CO_2 \rightleftharpoons CO + {}^1/_2\ O_2$.

12- اكتب ثابت الاتزان K_P ، K_C لكل من التفاعلات العكسية التالية :

a) $H_{2(g)} + C_2H_{4(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)}$
b) $2H_{2(g)} + C_2H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)}$
c) $NO_{2(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + NO_{(g)}$
d) $3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)}$

13- للاتزان التالي : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

اكتب ثابت الاتزان بدلالة التركيز K_C . وباعتبار أن المواد المتفاعلة والناتجة عبارة عن غازات، وباستخدام المعادلة العامة للغاز المثالي $(PV = nRT)$. استنبط العلاقة بين ثابتي الاتزان K_P ، K_C .

14- اكتب ثابتي الاتزان K_P ، K_C لكل من التفاعلات التالية . وضح متى تكون K_P أكبر أو أصغر أو تساوي K_C في الحالات التالية :

a- $CuS_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + H_2O_{(g)}$
b- $4CuO_{(s)} \rightleftharpoons 2CuO_{(s)}\ O_{2(g)}$
c- $C_{(s)} + S_{2(g)} \rightleftharpoons CuS_{2(g)}$
d- $NH_2COONH_{4(s)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + CO_{2(g)}$
e- $CuSO_4.\ 5H2O_{(s)} \rightleftharpoons CuSO_{4(s)} + 5\ H_2\ O_{(g)}$

15- وضح وضع الاتزان في كل حالة مما يلي بالنسبة للاتزان التالي :

$4\ HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} + Cl_{2(g)}\ \ \Delta H = -28\ K\ cal$

أ- عند إضافة $1\ mol$ من Cl_2 . ب- عند إضافة $1\ mol$ من O_2 .

جـ- خفض درجة الحرارة . د- زيادة الضغط على النظام .

هـ - إضافة عامل حفز . و- إجراء التفاعل في وعاء أقل حجما.

16- اشرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي ، وعلى ثابت الاتزان .

17- اشرح تطبيق مبدأ لوشاتيليه على الاتزان الكيميائي .

18- إذا كانت K_C للتفاعل المتزن التالي :

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

تساوي 0.507 عند درجة حرارة $400\ ^\circ C$. احسب K_P لهذا التفاعل .

19- في التفاعل الانعكاسي المتزن التالي : $A + 2B \rightleftharpoons C$

كانت التركيزات بالمول / لتر هي: $(A) = 0.6$ ، $(B) = 1.2$ ، $(C) = 2.16$

أ) احسب ثابت الاتزان باستخدام التركيز K_C .

ب) التركيز الابتدائي لكل منا لمادتين **A** ، **B** .

20- عند خلط **8 mole** من SO_2 مع **4 mole** من O_2 في إناء مقفل ، وعند درجة حرارة ثابتة ، لتكوين غاز SO_3 .

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

كان الضغط الكلي لخليط التفاعل **P** عند بداية التفاعل هـ.و **3 atm.** . احـ.سب الضغوط الجزيئية لمكونات الخليط عند الاتزان ، إذا تبقى **25%** من غاز ثاني أكسيد الكبريت دون تفاعل .

21- إذا كانت قيمة ثابت الاتزان عند درجة **850** م للتفاعل التالي :

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

تساوي واحد ، وكانت التركيزات الابتدائية للمواد المتفاعلة هي :

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

احسب تركيزات مكونات الخليط الغازي عند الاتزان .

22- عند تسخين يوديد الهيدروجين **HI** ، فإنه ينحل طبقًا للتفاعل التالي :

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

فـ.إذا كـ.ان قيمـ.ة ثابـ.ت الاتـ.زان الكيميـ.ائي K_C للتفاعـ.ل عنـ.د درجـ.ة حـ.رارة معينـ.ة = $\frac{1}{64}$. احـ.سب نـ.سبة يوديـ.د الهيـ.دروجين المتفكـ.ك لحظة الاتزان .

23- عند تسخين خليط من **CO** ، Cl_2 في إناء مغلق ، لتكوين غاز التسخين طبقًا للتفاعل التالي : $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$

وصل إلى حالة الاتزان بعد فترة زمنية معينة . وضح كيف تتغير سرعة كـ.ل من التفاعل الطردي ، والمضاد إذا نقص حجم الخليط الغازي، بحيـ.ث أصـ.بح الضغط مساويا للضعف عند ثبوت درجة الحرارة . وضح كيف يـ.ؤدي ذلـ.ك التغيير إلى إزاحة الاتزان .

24- إذا سـ.خن واحـ.د مـ.ول مـ.ن كـ.ل مـ.ن حمـ.ض الخليـ.ك ، والكحـ.ول الإيثيلي ، وثلاثة مولات من كـ.ل مـ.ن كـ.ل مـ.ن الأسـ.تر ، والمـ.اء فـ.ي أنبوبة مغلقة عند **100°C** .

أ) حدد في أي اتجاه يسير التفاعل .

ب) احسب عدد مولات كل مادة عند الاتزان .

25- يتفكك رابع أكسيد النيتروجين في الحالة الغازية طبقًا للتفاعل التالي :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \ , \ P_{N2o4} = 0.69 \ , \ P_{NO2} = 0.31$$

احسب قيمة K_P للتفاعل إذا قيست الضغوط المتزنة عند $25C^\circ$.

احسب الضغط الجزئي لكل مادة ، إذا ترك N_2O_4 عند ضغط **10 atm** لكي يصل إلى حالة الاتزان عند **25°C** .

26- إذا كان الضغط الجزئي عند **400°C** لمكونات خليط متزن من النيتروجين والهيدروجين والأمونيا هو : $PNI_3 = PN_2 = 6.74$ **atm** , $PH_2 = 20.23$**atm** , **3.03 atm** . احسب ثابت الاتزان باستخدام الضغط لكل من المتفاعلين التاليين عن نفس درجة الحرارة **40 mm , 50 mm** على الترتيب .

– ما هو ضغط بخار الماء المتزن عندما يكون الضغط الجزئي للهيدروجين **1800 mm Hg** ؟

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

$$K_P = \frac{P^4H_2}{P^4H_2O} = \frac{(940)^4}{(50)^4} \quad ، \quad \frac{P^4H_2}{P^4H_2O} = \frac{(1800)^4}{P^4H_2O}$$

$$P_{H2O} = 95.5 \text{ mm.}$$

27- وضح تأثير كل من المتغيرات التالية على الاتزان مع ذكر القاعدة التي تستخدمها عند بيان أثر هذا التغير على الاتزان .

$$CO_{2(g)} + 2NH_{3(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + CO(NH_2)_{2(s)} \quad \Delta H = -21 \text{ K cal}$$

28- اشرح قاعدة لوشاتيليه، ثم وضح تأثير كل من الضغط ودرجة الحرارة على حالة اتزان تختارها بنفسك .

29- اعتبر الاتزان التالي الناتج عن اختزال غاز CO_2 إلى غاز **CO**

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

التفاعل طارد للحرارة $\Delta H = -21.2$ **K cal/ mol** . ما تأثير كل من التغيرات التالية على الاتزان ؟

أ– إضافة زيادة من غاز CO_2 . ب– إضافة زيادة من غاز **CO** .

جـ– تبريد النظام . د– إضافة عامل حفز .

هـ – إضافة زيادة من الفحم **(C)**. و– إزاحة **CO** من وسط التفاعل .

30- N_2O_4 غاز عديم اللون في حالة اتزان مـ.ع غـ.از NO_2 ذات اللـ.ون البنـ.ي المحمر، والذي يمثله الاتزان التالي : $2NO_2 \quad N_2O_4 + heat$

هل تتوقع لدرجة اللون لخليط الغازين أن تزداد أو تقل عند تبريد الخليط وماذا يحدث إذا حدث تمدد (زيادة) في حجم الخليط ؟

31- في تفاعل من النوع التالي : $A + B \quad C + D$

احسب ثابت الاتزان . إذا علمت أن **0.7mol** مـ.ن **C** تتكـ.ون عنـ.د تركيـ.ز ابتدائي لكل من **A،B** مساويا **1mol/L**، ثم احسب التركيزات عند الاتزان.

32- احسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي :

$$C + D \rightleftharpoons A + B$$

أ- إذا علمت أن **0.7 mol** من **C** تتكون عندما نبدأ التفاعـ.ل بكميـ.ة مـ.ن **A** تساوي **1** مول، وكذلك **1** مول من **B** .

ب- احسب كمية كل من: **A** ، **B** ، **C** ، **D** عند الاتزان لنفس التفاعـ.ل عنـ.د وجود مول لكل من: **A** ، **B** ، **C** ، **D** عند البداية .

33- الضغوط الجزيئية لخليط من الغازات التالية عند درجة حرارة معينة كالتالي :

$$P_{N2} = P_{o2} = P_{NO} = 0.005 \text{ atm}$$

وضح إذا كان الاتزان التالي $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$ في حالة اتـ.زان أم لا، وفي أي اتجاه سوف يسري. علما بأن $K_C = 4$ للاتزان السابق.

34- **1** مول من H_2 ، **1** مول من I_2 سخنت لدرجة **490°C** في إناء حجمه لتـ.ر. ما هي تركيزات كل من المواد المتفاعلة والناتجة عند الاتزان؟ علما بـ.أن K_C للتفاعل تساوي **45.9** عند نفس درجة الحرارة .

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

$$([H_2] = [I_2] = 0.228 \text{ mol/L} , [H\ I] = [1.544 \text{ mol/L}])$$

35- $Kp = 167.5$ atm عند درجة **1273 K** بالنسبة للتفاعل التالي :

$$C_{(s)} + 2CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$$

احسب ضغط **CO** الجزيئي في نظام متزن يكون فيه ضغط $(CO_2)_g$ مـ.ساويا **1.0 atm** .

* * *