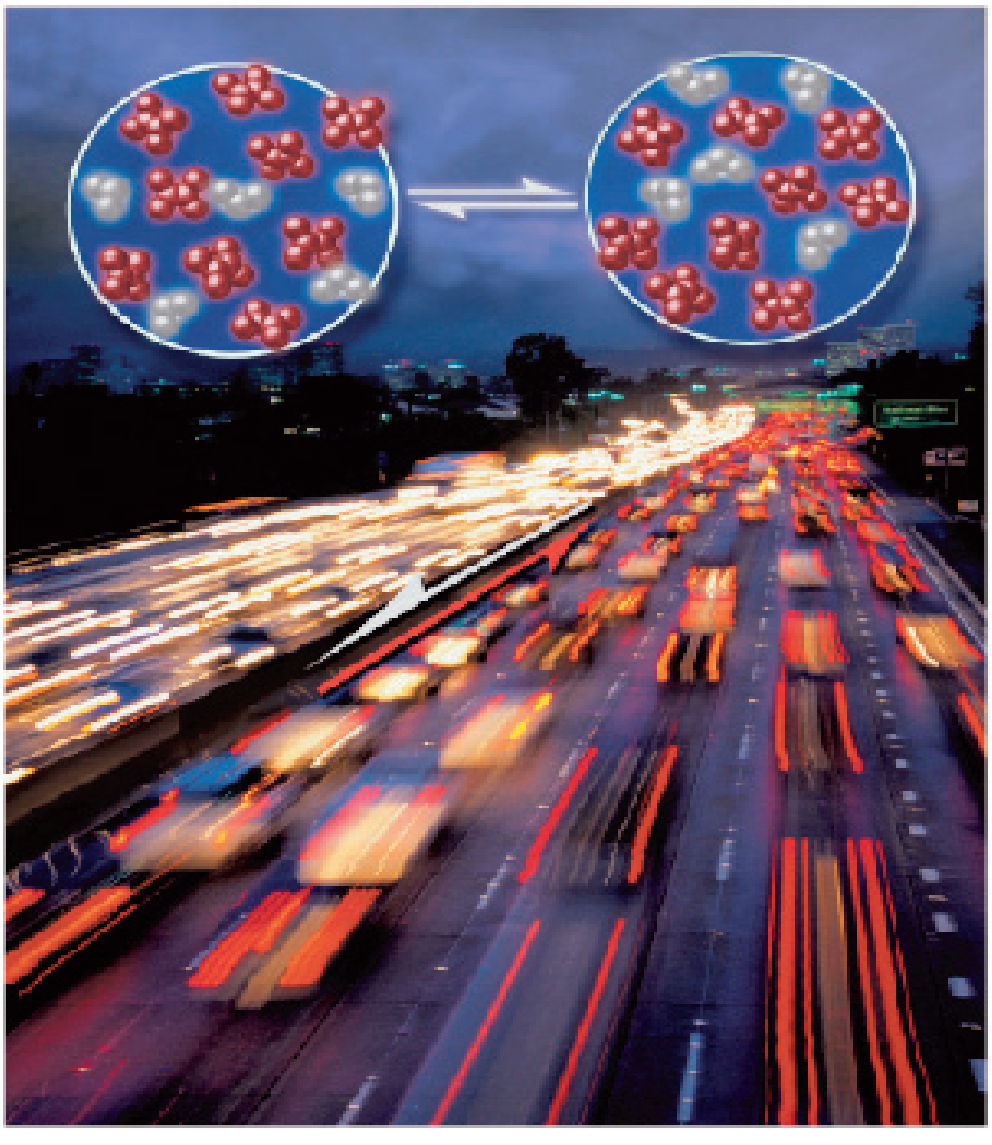
الفصل الثاني

2

الاتزان الكيميائي

Chemical Equilibrium



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يميز بين التفاعلات الانعكاسية وغير الانعكاسية.
- ☐ يفهم كيفية وصول التفاعل الى حالة الاتزان.
- ☐ يجد ثوابت الاتزان K_c و K_p والعلاقة بينهما.
- ☐ يتعلم أهمية قيمة ثابت الاتزان لتحديد اتجاه التفاعل.
- ☐ يتبين العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة.
- ☐ يحدد حاصل التفاعل وأهميته.
- ☐ يتعرف على قاعدة لو شاتليه وتأثير العوامل المؤثرة على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان.

1-2 التفاعلات غير الانعكاسية والانعكاسية

Irreversible and Reversible Reactions

التفاعل الكيميائي هو عملية تتحول فيها مادة واحدة أو أكثر الى مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المادة أو المواد التي تفاعلت في البداية. وقد اعتدنا التعبير عن التفاعل الكيميائي بالمعادلة الكيميائية، والتي هي اختصار علمي يمثل التحول الحاصل في المواد المتفاعلة للحصول على النواتج. ويمثل السهم في المعادلة اتجاه التفاعل.

تقسم التفاعلات الكيميائية حسب اتجاه التفاعل الى تفاعلات تامة والتي تسمى تفاعلات غير انعكاسية (Irreversible reactions) التي يتم فيها استهلاك احد أو جميع المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك بسهم واحد (⟶) فعلى سبيل المثال عند احتراق وقود السيارات (البانزين) احتراقاً تاماً ينتج عنه تكوين غاز ثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء، هذه العملية غير انعكاسية فمن الصعوبة جداً، اذا لم نقل مستحيلة، أن نتمكن من اعادة ثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء الناتج من هذه العملية الى بانزين مرة اخرى، مثل هذه التغيرات نقول انها حدثت باتجاه واحد وانها تفاعلات تامة غير انعكاسية، ومن أمثلتها:

1 - إضافة محلول حامض الكبريتيك الى محلول هيدروكسيد الصوديوم وتكون ملح كبريتات الصوديوم وماء.

$$H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

2 - إضافة حامض الهيدروكلوريك الى كاربونات الصوديوم وتصاعد غاز ثنائي أوكسيد الكاربون CO_2:

$$Na_2CO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2\,NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

تعرف التفاعلات غير الانعكاسية بأنها: التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها (عند ظروف معينة) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة، ولايكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها، القدرة على أن تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها.

أما النوع الاخر من التفاعلات فهي التفاعلات غير التامة وتسمى بالتفاعلات الانعكاسية (Reversible reactions)، وهي تفاعلات لاتستهلك المواد المتفاعلة فيها كلياً بسبب أن المواد الناتجة تبدأ بتكوين المواد المتفاعلة ويستمر هذا الوضع مهما طال وقت التفاعل، أي لايتم فيها استهلاك المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك في المعادلة بوضع سهمين متعاكسين (⇌) للدلالة على ذلك.

هنالك الكثير من التغيرات الكيميائية المعروفة تكون انعكاسية، فمثلاً تتم عملية التنفس بطريقة التبادل الغازي حيث إن الدم القادم الى الحويصلات الرئوية يكون محملاً ببخار الماء وغاز CO_2، فيطرح الدم هذه المواد ويأخذ غاز الاوكسجين فيصبح دماً مؤكسجاً ثم يعطي الاوكسجين بعملية التنفس الداخلي ويأخذ بخار الماء و CO_2 وهكذا تستمر عملية التنفس. وهنالك الكثير من الامثلة التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية الانعكاسية ومنها:

1 - تفاعل حامض الخليك مع كحول الاثيل وتكوين خلات الاثيل والماء:

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3CH_2OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

2 - تفاعل غاز الهيدروجين مع بخار اليود لتكوين غاز يوديد الهيدروجين (في نظام مغلق):

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

3 - تحلل كاربونات الكالسيوم الصلبة الى اوكسيد الكالسيوم وغاز CO_2 (في نظام مغلق):

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

4 - وتغيرات فيزيائية مثل تبخر الماء (في نظام مغلق):

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

تعرف التفاعلات الانعكاسية بأنها (التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحول المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل، ويكون للمواد الناتجة المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها مرة اخرى).

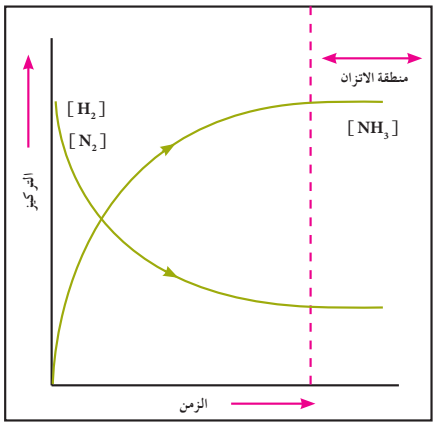
2 - 2 التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان

اغلب التفاعلات الانعكاسية، كما ذكرنا سابقاً، هي تفاعلات تستمر باتجاهين متعاكسين بظروف التفاعل نفسها. فمثلاً عند ظروف مناسبة يتفاعل غاز H_2 مع غاز N_2 لتكوين غاز الامونيا NH_3. في بداية هذا التفاعل يكون التفاعل الامامي سريعاً R_f (R_f سرعة التفاعل الامامي، حيث f من **forward** وتعني امامي) باتجاه تكوين الامونيا، بمرور الوقت وبزيادة تركيز الامونيا وعند ظروف التفاعل نفسها تتحلل الامونيا الناتجة لتكوين غازي H_2 مع N_2 بسرعة مقدارها R_b (R_b سرعة التفاعل الخلفي، حيث b من **backward** وتعني خلفي). يستمر كلا التفاعلين بالاتجاهين المتعاكسين (الامامي والخلفي) حتى يصل التفاعل الى حالة معينة تتساوى عندها سرعتي التفاعلين الامامي والخلفي ($R_f = R_b$) فيصل التفاعل الى حالة تدعى بحالة الاتزان الكيميائي:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

حيث k_f يمثل ثابت سرعة التفاعل الامامي و k_b يمثل ثابت سرعة التفاعل الخلفي.

تظهر التفاعلات التي تصل الى حالة الاتزان وكأنها قد توقفت، لكنها في الحقيقة لاتزال مستمرة وتجري في كلا الاتجاهين، لأن حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي (حركي) وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن). أي أن التفاعل مستمر وبكلا الاتجاهين الامامي والخلفي بالمقدرة والسرعة ذاتها. بعبارة اخرى لهذا التفاعل يكون معدل سرعة التكوين تساوي معدل سرعة التفكك، وتكون تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند حالة الاتزان ثابتة دون تغير، مالم يحدث أي تغيير على الظروف التي يتم عندها التفاعل وكما هو موضح في الشكل (2-1).



الشكل 2-1
وصول التفاعل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية

3 - 2 التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (**Reversible homogenous reactions**) هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها (علماً بأن جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق):

1 – تفاعل غازي

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$$

2 – تفاعل في محلول

$$HCOOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

3 – تفاعل صلب

$$Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$

اما التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة فهي التفاعلات التي توجد فيها المواد المتفاعلة والناتجة في اكثر من طور واحد ومن امثلتها (علماً انَ جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق) .

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

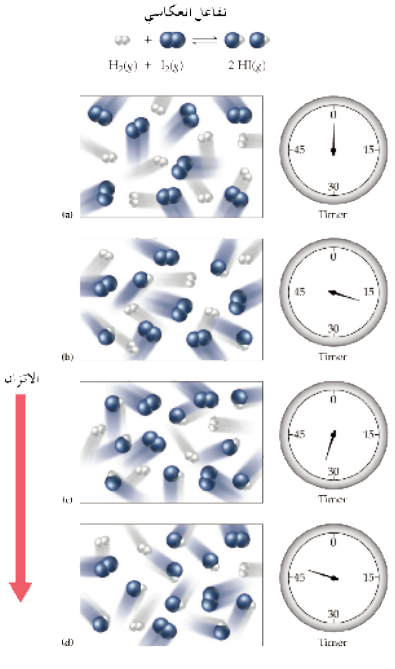
$$2\,NaHCO_{3(s)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$2\,Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HgO_{(s)}$$

4 - 2 حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة

عند خلط مول واحد من غاز الهيدروجين مع مول واحد من غاز اليود في إناء التفاعل لتكوين غاز يوديد الهيدروجين عند 445°C فالمفروض أن يتكون 2مول من يوديد الهيدروجين حسب المعادلة الاتية :

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



الشكل 2-2
التفاعل الانعكاسي يصل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية عليه.

لكن وجد عملياً بتحليل الخليط عندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان الكيميائي الديناميكي انه يحتوي 78% من غاز HI و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين بحالتيهما الجزيئية، وبالمثل اذا سخن غاز HI النقي عند درجة الحرارة نفسها فانه يتفكك الى غازي الهيدروجين واليود، ويحتوي الخليط دائماً على 78% من غاز HI عند الاتزان و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين. كما موضح في الشكل (2-2)

يطلق على العلاقة التي تربط بين سرعة التفاعل الكيميائي وتراكيز المواد قانون فعل الكتلة والذي ينص "عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاهاً كان تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة".

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة وللتفاعل المشار اليه اعلاه

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)}$$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الامامي R_f وسرعة التفاعل الخلفي R_b رياضياً وحسب قانون فعل الكتلة كالاتي :

$$R_f = k_f [H_2] [I_2]$$

$$R_b = k_b [HI]^2$$

5 - 2 ثابت الاتزان Equilibrium Constant

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الاتي :

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

حيث A و B و G و H تمثل المواد المتفاعلة والناتجة أما a و b و g و h فتمثل اعداد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة .

عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة الى التفاعل الامامي نجد أن :

$$R_f = k_f [A]^a [B]^b \qquad (1)$$

اما عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة إلى التفاعل الخلفي نحصل على العلاقة :

$$R_b = k_b [G]^g [H]^h \qquad (2)$$

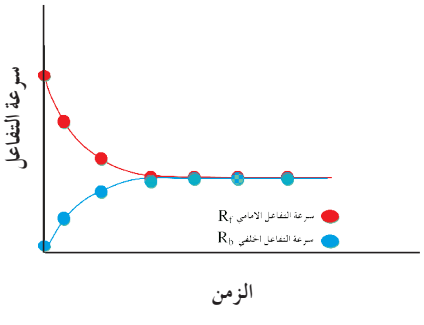
حيث k_f و k_b تمثل ثابتي تناسب سرعة التفاعل الامامي والخلفي على التوالي .

وعند حصول الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي $R_f = R_b$ ، (الشكل 2 – 2) لذا نحصل على الاتي :

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [G]^g [H]^h \qquad (3)$$

وبترتيب المعادلة (3) نحصل على العلاقة :

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (4)$$



الشكل 2-3
حالة الاتزان لتفاعل مزيج غازي يبين التفكك والتكون وسرعة الوصول الى حالة الاتزان .

ان قسمة قيمة ثابتة k_f على قيمة ثابتة اخرى k_b هو مقدار ثابت اخر يعرف بثابت الاتزان K_{eq} (حيث eq من equilibrium وتعني اتزان)، لذا تصبح المعادلة (4) على الصورة الاتية:

$$K_{eq} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (5)$$

يعرف ثابت الاتزان K_{eq} بانه النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي (k_f) وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي (k_b).

وعند قياس تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند حصول الاتزان بالمولارية [M] فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_c (K_c ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية، حيث c من concentration وتعني تركيز) ويصطلح على عدم كتابة وحدات لهذا الثابت. يعرف بانه حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

وبما إن المعادلة رقم (5) عبر عنها بكتابة التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة والناتجة فيكون ثابت الاتزان لها K_c بدلاً من K_{eq} وتكتب على الصورة الاتية:

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (6)$$

مثال 2 – 1

للتفاعل المتزن الاتي:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

وجد ان ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f يساوي 0.11 وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.05. احسب ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل.

الحـــل:

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{0.11}{0.05} = 2.2$$

تمرين 2 – 1

تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.02. احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f.

ج: 0.0848

وعندما تكون المواد المشتركة في التفاعل والناتجة في حالتها الغازية يكون من السهولة قياس ضغوطها الجزئية اكثر من قياس تراكيزها المولارية، لذا من المناسب التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي (P) لذلك فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_P (K_P ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية، حيث P من Pressure وتعني ضغط) . وعندما يعبر عن الكميات الغازية الداخلة في التفاعل بدلالة ضغوطها الجزئية يعبر عن ثابت الاتزان لها حسب المعادلة رقم (5) على الصورة الاتية :

$$K_P = \frac{P_G^{g} \times P_H^{h}}{P_A^{a} \times P_B^{b}} \qquad (7)$$

يعرف ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_P بانه (حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع الى اس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة)، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

ومن المهم ذكره هنا أن في التفاعلات المتجانسة التي تكون فيها جميع المواد المتفاعلة والناتجة في الطور الغازي يجب ان يشتمل ثابت الاتزان على النسبة بين حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد الناتجة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة الى حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد المتفاعلة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة كما هو موضح في المعادلة رقم (7).

اما في التفاعلات غير المتجانسة والتي تحتوي على مواد باكثر من طور واحد كما هو في تفاعل التفكك الحراري لبيكاربونات الصوديوم (صودا الخبز) التالي فيحذف عند كتابة ثابت الاتزان له المواد الصلبة والسائلة النقية.

$$2NaHCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

تصل التفاعلات غيرالمتجانسة الى حالة الاتزان شأنها شأن التفاعلات المتجانسة . فاذا تم وضع بيكاربونات الصوديوم في وعاء مغلق وتمَ تسخينها فسيصل التفاعل في لحظة معينة الى حالة الاتزان.

$$2NaHCO_{3(s)} \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

وثابت الاتزان لهذا التفاعل يكتب على الصورة الاتية :

$$K_c = \frac{[Na_2CO_3][CO_2][H_2O]}{[NaHCO_3]^2}$$

ويمكن حذف تراكيز المواد الصلبة والسائلة من علاقة ثابت الاتزان (لأن المواد الصلبة والسائلة النقية يبقى تركيزها ثابتاً مهما تغيرت كمياتها ، حتى وان تغير الحجم فإن النسبة بين كمية هذه المواد الى الحجم ستبقى ثابتة) . لذا فعند كتابة علاقة ثابت الاتزان للتفاعلات غير المتجانسة يجب كتابته بدون تراكيز المواد الصلبة والسائلةالنقية . فثابت الاتزان للتفكك الحراري لبيكاربونات الصوديوم يكتب على الشكل الاتي :

$$K_c = [CO_2][H_2O]$$

او بدلالة الضغوط الجزئية يساوي K_p الاتي :

$$K_p = P_{CO_2} P_{H_2O}$$

وفي مثال اخر فان ثابت الاتزان للتفكك الحراري لكاربونات الكالسيوم عند وصولها لحالة الاتزان :

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

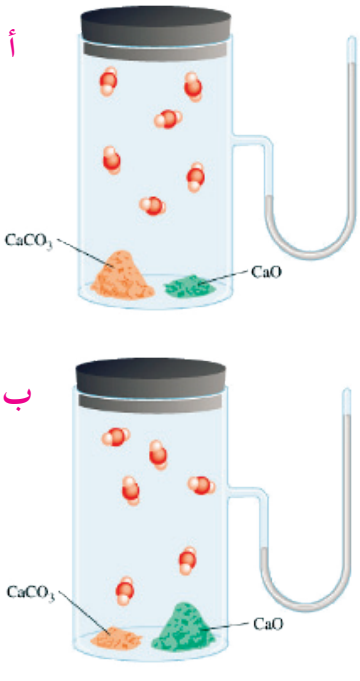
يكتب على الصورة الاتية بدلالة التراكيز المولارية :

$$K_c = [CO_2]$$

او بدلالة الضغوط الجزئية :

$$K_p = P_{CO_2}$$

فضغط CO_2 عند الاتزان يبقى ثابتاً عند درجة الحرارة نفسها ولا يتأثر باختلاف كميات $CaCO_3$ و CaO ، كما هو مبين في الشكل (2 – 3) .



الشكل 2–4
ضغط CO_2 عند الاتزان في أ و ب هو نفسه عند درجة الحرارة نفسها على الرغم من اختلاف كمية $CaCO_3$ (ممثلاً باللون البرتقالي) وكمية CaO (ممثلاً باللون الاخضر) .

مثال 2 – 2

اكتب ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية بدلالة التراكيز المولارية :

$$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)} \quad (1)$$

$$NO_{2(aq)}^{-} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HNO_{2(aq)} + OH_{(aq)}^{-} \quad (2)$$

$$CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightleftharpoons CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (3)$$

الحـــل :

(1)
$$K_c = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2}$$

(2)
$$K_c = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]}$$

(3)
$$K_c = \frac{[CO_2][CaCl_2]}{[HCl]^2}$$

مثال 2 – 3

اكتب ثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعلات الاتية :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \quad (1)$$

$$2Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2HgO_{(s)} \quad (2)$$

الحـــل :

(1)
$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \, P_{N_2}}$$

(2)
$$K_P = \frac{1}{P_{O_2}}$$

6 - 2 حساب ثابت الاتزان K_{eq}

يمكن إيجاد قيمة ثابت الاتزان بوساطة قياس تراكيز جميع المواد المتفاعلة والناتجة عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان، حيث يتم تعويض هذه القيم في علاقة ثابت الاتزان للتفاعل المعين عند درجة حرارة ثابتة. إن إي تفاعل في حالة اتزان ويجري عند درجة حرارة ثابتة تكون قيمة K_{eq} هي نفسها مهما كانت الكمية الموجودة من المتفاعلات او النواتج في إناء التفاعل. أن قيمة ثابت الاتزان كمية ثابتة مهما تغيرت التراكيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة الابتدائية الموضوعة في إناء التفاعل.

مثال 2 – 4

جد قيمة K_{eq} للتفاعل الاتي:

$$2CH_{4(g)} \rightleftharpoons C_2H_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

اذا علمت أن التراكيز في درجة حرارة معينة عند حصول الاتزان هي:

$[H_2] = 0.143\ M$ و $[C_2H_2] = 0.05\ M$ و $[CH_4] = 0.02\ M$

الحـــل:

طالما ان التراكيز المولارية للمواد هي عند الاتزان فنكتب علاقة ثابت الاتزان K_{eq} بدلالة K_c

$$K_c = \frac{[C_2H_2][H_2]^3}{[CH_4]^2} = \frac{(0.05)(0.143)^3}{(0.02)^2} = 0.37$$

وهناك نوع اخر من المسائل الحسابية تكون قيمة ثابت الاتزان معلومة وتعطى تراكيز أو ضغوط جزئية ابتدائية للمواد المتفاعلة ويكون مطلوباً ايجاد تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند حصول الاتزان (وهنا يجب على الطالب ان يميز بين التراكيز او الضغوط الجزئية الابتدائية والتراكيز والضغوط الجزئية عند حالة الاتزان). وعند حل هذا النوع من المسائل، يكون من الافضل ان نعمل مخططاً للتفاعل مروراً بثلاث مراحل يبين تراكيز المواد المشتركة في التفاعل هي قبل بدء التفاعل والتغير الحاصل على التراكيز أو الضغوط الجزئية عند بدء التفاعل (الحالة الابتدائية) وفي الاخير وصول التفاعل الى حالة الاتزان وكما هو موضح في المثال الاتي:

تمرين 2 – 2

جد قيمة K_{eq} للتفاعل الاتي عند $100°C$

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

اذا علمت إن التراكيز لمواد التفاعل عند حصول حالة الاتزان هي كالاتي:

$[N_2O_4] = 0.002\ M$

$[NO_2] = 0.017\ M$

ج: 6.92

مثال 2 – 5

في التفاعل الاتي :

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

خلط 0.5 mole من H_2 و 0.5 mole من I_2 في وعاء حجمه لتر وبدرجة حرارة 430°C وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد أن ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 احسب تراكيز المواد التي تمثل مزيج الاتزان .

الحـــل :

تحسب التراكيز الابتدائية للمواد المشتركة في التفاعل من معرفة عدد مولات المواد وحجم المزيج من العلاقة الاتية :

$$[M] = \frac{n_{(mol)}}{V_{(L)}}$$

$$[H_2] = [I_2] = \frac{0.5_{(mol)}}{1_{(L)}} = 0.5\ mol/L$$

	$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$		
التركيز / M	$[H_2]$	$[I_2]$	$2[HI]$
التراكيز الابتدائية	0.5	0.5	0.0
التغير في التراكيز	–x	–x	+2x
التراكيز عند الاتزان	0.5–x	0.5–x	2x

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

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x][0.5-x]}$$

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x]^2}$$

بجذر الطرفين وحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 0.267\ mol/L$$

لذا فالتراكيز عند الاتزان

$$[H_2] = [I_2] = 0.5 - 0.267 = 0.233\ \ mol/L$$

$$[HI] = 2 \times 0.267 = 0.534\ \ mol/L$$

اما النوع الثالث من المسائل ففيه تعطى تراكيز أو ضغوط جزئية للمواد المتفاعلة الابتدائية الموضوعة في اناء التفاعل وتركيز أو ضغط جزئي احد المواد المتفاعلة او الناتجة عند حصول الاتزان ويكون المطلوب ايجاد قيمة ثابت الاتزان .

مثال 2 – 6

في أحد التجارب العملية ادخل $0.625\ mole$ من غاز N_2O_4 في وعاء سعته $5L$ فتفكك الغاز حسب التفاعل التالي وبدرجة حرارة معينة. وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد إن تركيز N_2O_4 المتبقي يساوي $0.025 mole/L$ احسب قيمة K_c لهذا التفاعل .

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

الحـــل:

نحول عدد المولات في $5\ L$ الى عدد المولات في اللتر الواحد اي نحسب التركيز المولاري الابتدائي لغاز N_2O_4 .

$$M_{(mol/L)} = \frac{n_{(mol)}}{V_{(L)}} = \frac{0.625_{(mol)}}{5_{(L)}} = 0.125 mol/L$$

	$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	
التركيز / M	$[N_2O_4]$	$2[NO_2]$
التراكيز الابتدائية	0.125	0.000
التغير في التراكيز	$-x$	$+2x$
التراكيز عند الاتزان	$0.125-x$	$2x$

تركيز $[N_2O_4]$ عند الاتزان يساوي $0.025\ mole/L$ لذا

$$0.125 - x = 0.025 \Rightarrow x = 0.10\ mol/L$$

$$[NO_2] = 2x = 2 \times 0.10 = 0.20\ mol/L$$

وعلاقة ثابت الاتزان

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{[0.20]^2}{[0.025]} = 1.6$$

مثال 2 – 7

للتفاعل الغازي الاتي :

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

وفي وعاء مغلق حجمه لتر واحد وجد أن ضغط غاز SO_3 قبل تفككه يساوي 3 atm عند درجة حرارة معينة بلغ التفاعل حالة الاتزان فوجد إن الضغط الكلي لخليط الغازات يساوي 4 atm احسب K_P للتفاعل عند الاتزان .

الحـــل :

	$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$		
الضغط / atm	$2SO_3$	$2SO_2$	O_2
الضغوط الابتدائية	3.0	0.0	0.0
التغير في الضغوط	−2x	+2x	+x
الضغوط عند الاتزان	3.0−2x	2x	x

ان الضغط الكلي حسب قانون دالتون يساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات الموجودة في مزيج التفاعل . فاذا فرضنا ان الضغط الكلي للمزيج عند حالة الاتزان P_T فانه يساوي :

$$P_T = P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2}$$

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

وبحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 1 \text{ atm}$$

$$P_{SO_3} = 3.0 - 2x = 3.0 - 2 \times 1 = 1 \text{ atm}$$

$$P_{SO_2} = 2x = 2 \times 1 = 2 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = x = 1 \text{ atm}$$

$$K_P = \frac{P_{SO_2}^2 \; P_{O_2}}{P_{SO_3}^2} = \frac{(2)^2 \; (1)}{(1)^2} = 4$$

تمرين 2 – 3

للتفاعل

$$2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$$

وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mole من غاز CO_2 وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت . احسب K_c .

ج : 0.2

تمرين 2 – 4

في التفاعل الغازي الاتي :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

وضعت كميات مختلفة (مولات مختلفة) من H_2 و N_2 في إناء سعته لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد أن ما استهلك من H_2 يساوي 0.3 mole وما تبقى من N_2 يساوي 0.2 mole . ما عدد مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل علماً بأن ثابت الاتزان K_c للتفاعل يساوي 200 .

ج : $[N_2] = 0.3 \text{ mol/L}$

$[H_2] = 0.4 \text{ mol/L}$

7 - 2 العلاقة بين ثابتي الاتزان K_c و K_p

هنالك علاقة تربط بين ثابت الاتزان المعبر عنه بدلالة الضغوط الجزئية K_P وثابت الاتزان المعبر عنه بدلالة التراكيز المولارية K_c وذلك حسب العلاقتين الاتيتين :

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

او بشكلها الآخر :

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

والرمز Δn_g يعرف حسب العلاقة الاتية :

$$\Delta n_g = \sum n_g (\text{Products}) - \sum n_g (\text{Reactants})$$

وتتوقف العلاقة بين K_c و K_P على قيمة Δn_g وكالاتي :

1) Δn_g تساوي صفراً ، فان قيمة $K_c = K_P$.

2) Δn_g تساوي قيمة موجبة ، فان قيمة K_P اكبر من قيمة K_c .

3) Δn_g تساوي قيمة سالبة ، فان قيمة K_P اصغر من قيمة K_c .

مثال 2 - 8

في تفاعل ما $\Delta n_g = -1$ و $K_C = 4.1$ بدرجة حرارة $227°C$ فما قيمة K_P لهذا التفاعل .

الحـــل :

نحول درجة الحرارة من وحدة °C الى وحدة K

$$T(K) = t(°C) + 273 = 227 + 273 = 500\ K$$

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n_g} = 4.1\ (0.082 \times 500)^{-1} = 0.1$$

مثال 2 - 9

افترض حصول الاتزان للتفاعل الاتي عند درجة حرارة 300K .

$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

ووجد أن قيم الضغوط الجزئية لكل من غازي النواتج عند حصول الاتزان تساوي 0.3 atm . احسب K_p و K_c للتفاعل .

الحـــل :

$$K_P = P_{NH_3} P_{H_2S} = (0.3)(0.3) = 0.09$$

$$\Delta n_g = \sum n_g (\text{Products}) - \sum n_g (\text{Reactants}) = 2 - 0 = 2$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 0.09\ (0.082 \times 300)^{-2} = 1.5 \times 10^{-4}$$

انتبه !

ان Δn_g يمثل الفرق بين عدد مولات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة في حالتها الغازية فقط لذا وضع (g) لتبيان ذلك .

انتبه !

في هذا النوع من المسائل نستخدم قيمة R التي تساوي $0.082\ L.atm / K.mol$

تمرين 2 - 5

احسب قيمة K_c للتفاعل المتزن التالي عند 500°C . اذا علمت ان قيمة K_P للتفاعل تساوي 1.5×10^{-5} عند درجة الحرارة نفسها .

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

ج : 0.06

تمرين 2 - 6

اذا كانت K_c تساوي 1.6 عند 1000°C بالنسبة للتفاعل الاتي :

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

احسب ضغط CO الجزئي في حالة الاتزان عندما يكون الضغط الجزئي في تلك الحالة لغاز CO_2 يساوي 0.6 atm .

ج : 10 atm

2 - 8 اهمية ثابت الاتزان

لمعرفة قيمة ثابت الاتزان اهمية كبيرة حيث يمكن لقيمته العددية:

أ- تحديد اتجاه التفاعل

ب- بيان العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة.

2-8-1 اتجاه التفاعل من معرفة قيمة ثابت الاتزان

اذا اخذنا المثال البسيط الاتي:

$$A \rightleftharpoons B$$

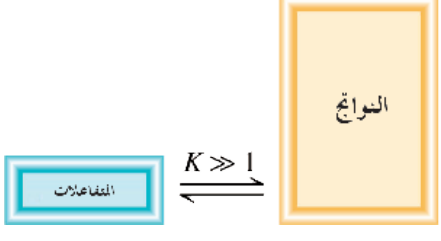
فاذا كانت قيمة $K_c = 100$ له فهذا يعني:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow 100 = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow [B] = 100\,[A]$$

من خلال العلاقة الرياضية الاخيرة نكتشف ان تركيز $[B]$ المتكون اكبر بمئة مرة من تركيز $[A]$ المتبقي وعليه فأن موضع الاتزان يكون في اتجاه تكوين المادة B الناتجة وهذا الشيء مرغوب فيه وخاصة في الصناعة.

اما اذا كانت قيمة $K_c = 0.01$ للتفاعل نفسه .

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow 0.01 = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow [A] = 100\,[B]$$



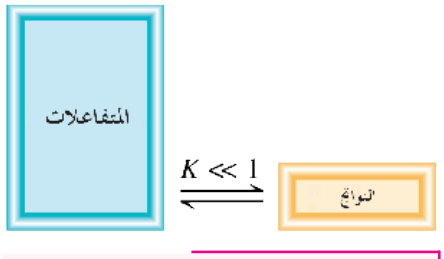
الشكل 2-4

اذا كانت قيمة K اكبر بكثير من الواحد ($K \gg 1$) ستكون النواتج اكبر بكثير من المواد المتفاعلة عند حالة الاتزان، وعندها يقال ان الاتزان يميل نحو اليمين.

ففي هذه الحالة يكون تركيز $[A]$ عند حالة الاتزان أكبر بمئة مرة من تركيز المادة $[B]$ وعليه فان موضع الاتزان يكون في اتجاه المادة A.

وكقاعدة عامة يمكن القول:

1. اذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون كبيراً جداً، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الامامي. الشكل (2 - 4).
2. اذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً دل ذلك على أن تراكيز المواد الناتجة يكون صغيراً جداً عند حالة الاتزان، ما يعني إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الخلفي. الشكل (2 - 5).
3. اذا كانت قيمة ثابت الاتزان تساوي الواحد الصحيح أو أي قيمة مقاربة له فان هذا يعني ان تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل تكاد تكون متساوية .



الشكل 2-5

اذا كانت قيمة K اصغر بكثير من الواحد ($K \ll 1$) ستكون المتفاعلات اكبر بكثير من المواد الناتجة، وعندها يقال ان الاتزان يميل نحو اليسار.

مثال 2 – 10

من قيم ثوابت الاتزان K_c لكل من التفاعلات التالية تنبأ بحالة الاتزان لها .

$$2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)} \qquad K_c = 1 \times 10^{-95}$$

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)} \qquad K_c = 8 \times 10^{25}$$

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \qquad K_c = 1.1$$

الحـــل :

1. التفاعل الاول قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً، أي: عند حالة الاتزان فان كمية المواد الناتجة H_2 و F_2 ضئيلة جداً لدرجة انه يمكن اعتبار ان مثل هذا التفاعل يكاد لايحدث من الناحية العملية .
2. التفاعل الثاني قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً اي عند حالة الاتزان فان كمية المادة الناتجة SO_3 قد وصلت الى درجة قريبة من الاكتمال، وان تراكيز المواد المتفاعلة كمية ضئيلة جداً SO_2 و O_2 التي بقيت بدون تفاعل. لذا فمن الناحية العملية نستطيع القول إن هذا التفاعل يكاد يكون تاماً .
3. التفاعل الثالث قيمة ثابت الاتزان مقاربة للواحد الصحيح لذا فعند حالة الاتزان تكون كمية المواد المتفاعلة (غازي N_2 و H_2) وكمية المواد الناتجة (غاز NH_3) متقاربة في تراكيزها .

2-8-2 العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة

من الضروري ان نلاحظ في الحالات كافة أن علاقة ثابت الاتزان في تفاعل ما تتبع الصيغة التي تكتب بها المعادلة الكيميائية الموزونة وسندرج هنا ثلاث قواعد يمكن اتباعها .

القاعدة الاولى :

اذا عكس اتجاه تفاعل ما فإن ثابت الاتزان الجديد يساوي مقلوب ثابت الاتزان الاول .

فعلى سبيل المثال اذا كان لدينا التفاعل المتزن الاتي :

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$$

فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يعبر عنه كالاتي :

$$K_{c1} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

وعند عكس هذا التفاعل :

$$2HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يعبر عنه كالاتي :

$$K_{c2} = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2}$$

من خلال التفاعلين سنجد ان العلاقة بين قيمتي ثابت الاتزان K_{c1} و K_{c2} تكون كالآتي :

$$K_{c2} = \frac{1}{K_{c1}}$$

القاعدة الثانية :

اذا ضربت معادلة تفاعل ما في معامل معين (رقم مثلاً) فان ثابت الاتزان الجديد يساوي قيمة ثابت الاتزان الاول مرفوع الى أس يساوي ذلك المعامل، وهذه القاعدة يمكن توضيحها بالمثال التالي، لنأخذ التفاعل المتزن السابق

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$$

ويكون ثابت اتزانه :

$$K_{c1} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

فاذا ضرب هذا التفاعل في العدد $\frac{1}{2}$ فتصبح المعادلة :

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightleftharpoons HCl_{(g)}$$

وثابت اتزان المعادلة الاخيرة يعبر عنه :

$$K_{c2} = \frac{[HCl]}{[H_2]^{1/2}[Cl_2]^{1/2}}$$

وبالتمعن بقيم K_{c1} و K_{c2} نجد أن ثابت الاتزان الجديد K_{c_2} يساوي ثابت الاتزان الاول مرفوعاً للأس $\frac{1}{2}$ أي :

$$K_{c2} = (K_{c1})^{1/2} = \sqrt{K_{c1}}$$

القاعدة الثالثة :

اذا كان التفاعل ناتجاً من مجموع عدد من التفاعلات فان ثابت الاتزان للتفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان لكل التفاعلات التي ينتج عن مجموعها . فمثلاً لنأخذ التفاعلين المتزنين الاتيين :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} \qquad K_{c1} = \frac{[CO]}{[O_2]^{1/2}}$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad K_{c2} = \frac{[CO_2]}{[CO][O_2]^{1/2}}$$

تمرين 2 – 7

للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ ثابت الاتزان K_p له = 0.39 بدرجة حرارة 227°C فما قيمة K_c للتفاعل $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ بدرجة الحرارة نفسها .

ج : 0.0625

انتبه !

الكاربون مادة صلبة لذا لا يتضمنها ثابت الاتزان .

وبجمع التفاعلين نحصل على التفاعل الاتي :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad K_{c3} = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

لذا يكون ثابت الاتزان للتفاعل الثالث K_{c3} يساوي حاصل ضرب ثابتي الاتزان K_{c2} و K_{c1} اي : $K_{c3} = K_{c1} \times K_{c2}$

مثال 2 – 11

اذا كان ثابت الاتزان عند 100°C للتفاعل التالي يساوي 0.36

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

فما ثابت الاتزان للتفاعلات التالية عند درجة الحرارة نفسها :

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

$$\frac{1}{2}N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons NO_{2(g)}$$

الحـــل :

ثابت الاتزان للمعادلة الاولى

$$K_{c1} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.36$$

المعادلة $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ هي عكس المعادلة الاولى وبالتالي فان K_{c2} يساوي مقلوب K_{c1} .

$$K_{c2} = \frac{[N_2O_4]}{[NO]^2} = \frac{1}{0.36} = 2.8$$

المعادلة $\frac{1}{2}N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons NO_{2(g)}$ هي نفس المعادلة الاولى الا انها مضروبة بالعدد $\frac{1}{2}$ لذلك فثابت الاتزان لها هو نفسه ثابت الاتزان للمعادلة الاولى مرفوع الى اس $\frac{1}{2}$ حسب القاعدة الثالثة

$$K_{c3} = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{1/2}} = \sqrt{0.36} = 0.6$$

تمرين 2 – 8

وضع مول واحد من بروميد الهيدروجين في وعاء مغلق حجمه لتر واحد وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الغازي إلى حالة الاتزان، فوجد ان المتكون من غاز البروم 0.2 mole حسب التفاعل الآتي :

$$2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$$

فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لإناء آخر حجمه 1.0 L الناتج من خلط غازي البروم والهيدروجين بكميات 2.0 mole لكل منها .

ج : 2.4 mole

تمرين 2 – 9

وجد ان ثابت الاتزان للضغوط الجزئية بدرجة حرارة 2000 K لكل من التفاعلات الاتية هي :

$$\frac{1}{2}Br_{2(g)} + \frac{1}{2}F_{2(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} \qquad K_P = 150$$

$$\frac{1}{2}Br_{2(g)} + \frac{3}{2}F_{2(g)} \rightleftharpoons BrF_{3(g)} \qquad K_P = 2.5$$

احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل :

$$BrF_{3(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} + F_{2(g)}$$

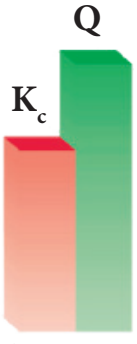
ج : 0.366

9 - 2 حاصل التفاعل Reaction Quotient

يمكن لنا في أي لحظة من التفاعل معرفة اتجاه التفاعل أو حالة الاتزان إذا أمكن لنا معرفة تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة في تلك اللحظة والتي من خلالها يمكن ان نجد قيمة تسمى بحاصل التفاعل يرمز له بالرمز (Q) من Quotient وتعني حاصل القسمة) وهي قيمة افتراضية لثابت الاتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الاتزان. يعبر عن Q بنفس العلاقة المستعملة للتعبير عن K_c والفرق الرئيسي بينهما هو ان التراكيز المستخدمة في علاقة Q هي ليست بالضرورة القيم عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان. والعلاقة بين K_c و Q يمكن بوساطتها التنبؤ بحالة الاتزان أو اتجاه سير التفاعل وحسب الاتي :

1. اذا كانت $K_c = Q$ فان النظام في هذه الحالة في حالة اتزان، وتراكيز النواتج والمتفاعلات تراكيز اتزان أي ستبقى ثابتة.
2. عندما تكون Q أكبر من K_c $(Q > K_c)$ فان التفاعل ليس في حالة اتزان، وتكون تراكيز النواتج اعلى من تراكيزها عند الاتزان، لذا فانها تتناقص للوصول الى حالة الاتزان، وليحدث ذلك يتجه التفاعل من اليمين (النواتج) الى اليسار (المتفاعلات).
3. عندما تكون Q اصغر من K_c $(Q < K_c)$ فان التفاعل ليس في حالة اتزان ايضاً، حيث تكون تراكيز النواتج اقل من تراكيزها عند حالة الاتزان، لذا تتزايد قيمتها للوصول الى حالة الاتزان، وليتم ذلك يتجه التفاعل من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

حالة الاتزان : لا تغير في تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة



مثال 2 – 12

ثابت ا لاتزان للتفاعل $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ عند 500°C هو 0.06 ادرس الحالات التالية وقرر اتجاه سير التفاعل (علماً بأن جميع التراكيز معبراً عنها بوحدة mole / L).

$[H_2]$	$[N_2]$	$[NH_3]$	
0.002	0.00001	0.001	(1)
0.354	0.000015	0.0002	(2)
0.01	5.00	0.0001	(3)

الحـــل :

نجد قيمة Q لكل حالة ونقارنها مع قيمة K_c للتنبؤ باتجاه سير التفاعل

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.001)^2}{(0.002)^3\ (0.00001)} = 12.5 \times 10^5 \quad (1)$$

وحيث ان قيمة Q أكبر من قيمة K_c فإن التفاعل يسير بالاتجاه الخلفي، أي : إن النظام ينزاح نحو اليسار [باتجاه المتفاعلات] الى ان يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة.

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.0002)^2}{(0.354)^3(0.000015)} = 0.06 \qquad (2)$$

قيمة Q تساوي قيمة K_c إذن التفاعل في حالة اتزان والتراكيز هي تراكيز اتزان ثابتة.

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.0001)^2}{(0.01)^3(5.00)} = 0.002 \qquad (3)$$

قيمة Q أصغر من قيمة K_c إذن التفاعل غير متزن ويسير بالاتجاه الامامي. أي: ان النظام ينزاح نحو اليمين (باتجاه النواتج) الى ان يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة.

10 - 2 العلاقة بين الطاقة الحرة ΔG وقيمة ثابت الاتزان K_{eq}

للتفاعل الاتي:

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

ترتبط الطاقة الحرة غير القياسية ΔG مع الطاقة الحرة القياسية ΔG° لهذا التفاعل العام بالعلاقة الآتية:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b} \qquad (1)$$

حيث R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة $(R = 8.314\ J/K.mol)$ و T درجة الحرارة بوحدة الكلفن K. ومن تعريف حاصل القسمة يمكن كتابة المعادلة (1) على الصورة الاتية:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad (2)$$

عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان تكون قيمة الطاقة الحرة ΔG مساوية صفراً، أي: $\Delta G = 0$

وحاصل القسمة Q يساوي ثابت الاتزان K_{eq} (eq من equilibrium وتعني الاتزان). لذا تصبح المعادلة (2) على الصورة الاتية: $\ln X = 2.303 \log X$ ، $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$

وتصبح المعادلة $\Delta G^\circ = -2.303\ RT \log K_{eq}$

وفي هذه المعادلة يستخدم K_P لتفاعلات الغازات عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة ضغوطها الجزئية و K_c للتفاعلات في المحاليل عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة تراكيزها المولارية.

تُعَدُّ هذه المعادلة من اهم المعادلات في الثرموداينمك لانها تمكننا من معرفة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° من معرفة قيمة ثابت الاتزان K_{eq} والعكس صحيح. ويمكن توضيح هذه العلاقة في الجدول (2 – 1) .

الجدول 2-1 العلاقة بين ΔG° و K_{eq} حسب المعادلة : $\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$

K_{eq}	$\ln K_{eq}$	ΔG°	الملاحظات
> 1	موجبة	سالبة	يجري التفاعل تلقائياً من التفاعلات الى النواتج
$= 1$	0	0	التفاعل في حالة اتزان (النسبة ثابتة بين النواتج والمتفاعلات)
< 1	سالبة	موجبة	لا يجري التفاعل تلقائياً وانما يحدث التفاعل العكسي اي تتحول النواتج الى المتفاعلات تلقائياً

يلاحظ من الجدول (2 – 1) انه كلما زادت قيمة K_{eq} ايجابياً (عددياً بالاتجاه الموجب) كلما كانت قيمة ΔG° ذات قيمة سالبة اعلى، اي الافضلية للتفاعل الامامي من التفاعل الخلفي، مما يعني زيادة تلقائية التفاعل.

مثال 2 – 13

اذا علمت ان ΔG° للتفاعل التالي تساوي $\Delta G^\circ = - 104\ kJ/mol$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$CCl_{4\,(l)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + CHCl_{3\,(l)}$$

احسب ثابت الاتزان K_{eq} عند الظروف نفسها .

الحـل :

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ C$ الى K .

$$T(K) = t\,(^\circ C) + 273 = 25 + 278 = 298\ K$$

$$R = 8.314\ J/K.mol$$

يجب ملاحظة توحيد وحدات R مع ΔG° بحيث إن كليهما يجب ان يعبر عنها بالجول (J) . وبما أن وحدة ΔG° بوحدة kJ فيجب تحويلها الى وحدة J

$$\Delta G^\circ\,(J/mol) = \Delta G^\circ\,(kJ/mol) \times \frac{1000\,(J)}{1\,(kJ)}$$

$$= -104\,(kJ/mol) \times \frac{1000\,(J)}{1\,(kJ)} = -104000\ J/mol$$

وباستخدام العلاقة : $\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$

$$-104000\,(J/mol) = -8.314\,(J/K.mol)\ 298\,(K)\ \ln K_{eq}$$

وبحل المعادلة نجد ان قيمة K_{eq} تساوي : $K_{eq} = 1.7 \times 10^{18}$ وهذه القيمة كبيرة جداً ما يعني ان قيمة تراكيز المتفاعلات قليلة جداً والتفاعل شبه تام.

تمرين 2 – 10

احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$$

اذا علمت ان الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء هي :

$\Delta G_f^\circ\,(H_2O) = -237\ kJ/mol$

وبين هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً في درجة حرارة $25^\circ C$.

ج: 8×10^{-84} ، لا يحدث تلقائياً.

انتبه !

ملاحظة: ان الرمز (ln) يعني اللوغارتم الطبيعي للاساس (e). ويمكن ايجاد قيمة K_{eq} بأخذ عكس قيمة (ln) باستخدام الحاسبة اليدوية وكما مرَ في الفصل التمهيدي.

2 - 11 قاعدة لو شاتليه Le Chatelier's Principle

يعبر عن تغير موضع الاتزان (Equilibrium Postion) بأنه مدى انحراف أو انزياح الاتزان الكيميائي ناحية تكوين المواد الناتجة أو المتفاعلة لتفاعل كيميائي متزن. ولدراسة تأثير العوامل الخارجية على موضع الاتزان وجد العالم الفرنسي لو شاتليه قاعدة تنص على أنه (اذا اثر مؤثر خارجي، مثل تغير التركيز او الحجم او الضغط او درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان، فان هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة) ويشبه هذا المبدأ قانون نيوتن في الانظمة الميكانيكية والذي ينص على أن (لكل فعل رد فعل مساو له بالقيمة ومعاكس له في الاتجاه) وتنحصر المؤثرات الخارجية التي تؤدي الى الاخلال بحالة الاتزان فيما ياتي :

2 - 11 - 1 تأثير التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان

في تفاعل هابر لانتاج الامونيا المتزن الآتي :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

يمكن الاستناد إلى قاعدة لو شاتليه للتنبؤ بالتغير الذي يحدث في حالة الاتزان، إذا أضيف مزيد من مادة متفاعلة أو مادة ناتجة او سحب من أي منهما سوف يضطرب الاتزان ما يؤدي الى انزياح موضعه. فعند إضافة مزيد من الهيدروجين الى خليط الاتزان فإن موضع الاتزان سينزاح باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من الهيدروجين المضاف وذلك باتجاه تكوين الأمونيا، أي ان سرعة التفاعل الامامي سوف تزداد مما يؤدي الى تكوين مزيداً من الامونيا، ويستمر ذلك لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة. و تؤدي إضافة مزيد من النتروجين لتأثير متشابه. ولكن عند إضافة مزيد من الأمونيا الى خليط الاتزان سوف ينزاح التفاعل باتجاه التقليل من تأثير الكمية المضافة وذلك بتفككها الى H_2 و N_2 أي ان الاتزان ينزاح من اليمين إلى اليسار لتصل المواد مرة أخرى إلى حالة اتزان جديدة في موضع جديد. أما نقص أحد المواد وذلك بسحبها أو امتصاصها بإضافة أحد العوامل الممتصة فإن الاتزان ينزاح بالاتجاه الذي يعوض عن نقصها (اي ينزاح الى الجانب الذي تنقص فيه المادة) فعند سحب كمية من الأمونيا من المزيج المتزن ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين أما عند سحب H_2 أو N_2 أو كليهما معاً فإن التفاعل سينزاح من اليمين إلى اليسار.

وتعتبر عملية نقص أو زيادة أحد التراكيز في التفاعلات المتزنة أحد الطرائق الصناعية أو المختبرية لزيادة المنتوج وذلك بإزاحة ذلك الناتج أو زيادة تراكيز المواد المتفاعلة بوسيلة ما. ففي طريقة هابر المذكورة اعلاه يتم سحب الامونيا المتكونة باستمرار لزيادة انتاج هذه المادة بشكل مستمر، بالاعتماد على قاعدة لوشاتليه.

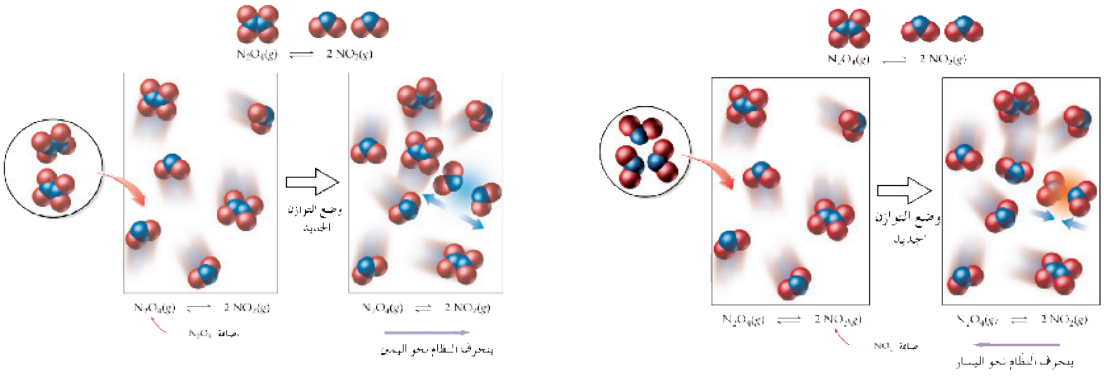
ويمكن اختصار ما نوقش اعلاه لتفاعل متزن بالقول :

1) عند الإضافة للنواتج ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.

2) عند الإضافة للمتفاعلات ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.

3) عند السحب من النواتج ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.

4) عند السحب من المتفاعلات ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.



الشكل 2-6
تأثير اضافة احد المتفاعلات او النواتج على موضع الاتزان للتفاعل :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

ويوضح الشكل (2 - 6) تأثير اضافة احد المتفاعلات او النواتج على موضع الاتزان بالنسبة الى التفاعل :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

2 - 11 - 2 تأثير الضغط أو حجم إناء التفاعل على موضع الاتزان

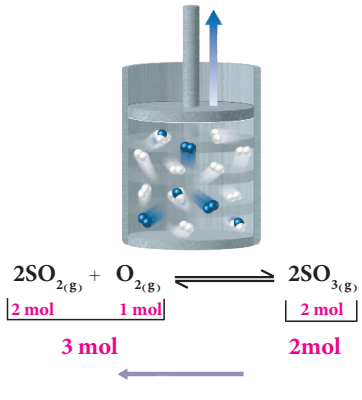
عندما يحدث التفاعل الكيميائي في نظام مغلق وعند درجة حرارة ثابتة مع عدم حدوث تغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة، فإن التغير بالضغط المسلط عليه أو التغير في حجم إناء التفاعل يؤدي بالتفاعل المتزن الى ان ينحرف باتجاه التقليل من تأثير هذا التغير. الشكلين (2-7) و (2-8) وكما يأتي :

1) إذا كان النظام المتزن مصحوباً بنقص في الحجم.

للتفاعل الغازي الآتي :

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

نلاحظ في التفاعل ان قيمة Δn_g تساوي (1-)، أي صاحب التفاعل نقص في الحجم الكلي (وهذا يحدث عندما حجم النواتج اقل من حجم المتفاعلات) فإن زيادة الضغط المؤثر (أو تقليل حجم إناء التفاعل) على مثل هذا النظام المتزن سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً قليلاً، أي ان موضع الاتزان سوف ينزاح في اتجاه تكوين SO_3، كما ان نقصان الضغط (أو زيادة حجم إناء التفاعل) سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً أكبر أي: ان SO_3 سوف يتحلل لينتج O_2 و SO_2 أي : النظام ينزاح باتجاه عدد المولات الأكبر.



الشكل 2-7
ينحرف التفاعل نحو اليسار بزيادة حجم إناء التفاعل ونقصان الضغط المسلط عليه.

2) إذا كان النظام المتزن مصحوباً بزيادة في الحجم.

للتفاعل الآتي :

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

نلاحظ في التفاعل ان قيمة Δn_g تساوي (1)

أي: التفاعل يصاحبه زيادة في الحجم الكلي (وهذا يحدث عندما يكون حجم النواتج اكبر من حجم المتفاعلات)، فعند زيادة الضغط المؤثر على مثل هذا النظام المتزن سيجعل النظام ينزاح باتجاه تكوين المواد التي تشغل حجماً أقل من غيره، وبالتالي ينزاح باتجاه تكوين NO_2 أي نحوعدد المولات الاقل. كذلك فإن نقصان الضغط المؤثر على مثل هذا النظام سيجعل التفاعل ينزاح باتجاه تكوين المواد التي تشغل حجماً أكبر من غيرها، وبالتالي ينزاح في اتجاه تكوين النواتج (O_2 وNO)

أي: نحوعدد المولات الاكبر.

3) إذا كان النظام المتزن غير مصحوب بتغير في الحجم.

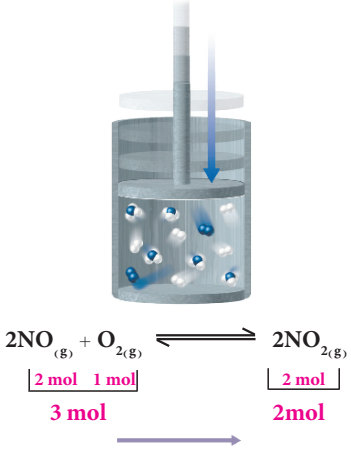
للتفاعل الآتي :

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

نلاحظ في التفاعل ان قيمة Δn_g تساوي (0)، ففي مثل هذه الحالة يكون التفاعل غير مصحوب بتغير في الحجم. لايؤثر تغير الضغط او حجم الاناء على كميات المواد المختلفة الموجودة في خليط الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتاً دون تغير.

ويمكن اختصار ما أشير اليه في اعلاه بالقول الآتي:

التغير	انحراف الاتزان
زيادة الضغط	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاقل من غيرها.
نقصان الضغط	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاكثر من غيرها.
زيادة الحجم	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاكثر من غيرها.
نقصان الحجم	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاقل من غيرها.



الشكل 2-8
ينحرف التفاعل نحو اليمين بنقصان حجم إناء التفاعل وزيادة الضغط المسلط عليه.

2 - 11 - 3 تأثير درجة الحرارة

كما تمت الاشارة في فصل الثرموداينمك يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية من حيث انبعاث أو امتصاص الحرارة إلى قسمين هما:

1) تفاعلات طاقة النواتج فيها أكبر من طاقة المتفاعلات، وهي تفاعلات ماصّة للحرارة (Endothermic reaction) وقيمة التغير في الانثالبي تساوي قيمة موجبة ($\Delta H = +$).

2) تفاعلات طاقة المتفاعلات فيها أكبر من طاقة النواتج، وهي تفاعلات باعثة للحرارة (Exothermic reaction) وقيمة التغير في الانثالبي تساوي قيمة سالبة ($\Delta H = -$).

ويمكن التنبؤ بتأثير التغير في درجة الحرارة على تفاعل في حالة الاتزان كما يأتي:

أ) التفاعلات الماصة للحرارة

للتفاعل الآتي :

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

فعند كتابة الطاقة في طرف المتفاعلات فهذا يعني ان التفاعل ماص للحرارة (ΔH قيمة موجبة) . عند زيادة درجة الحرارة لهذا النوع من التفاعلات فإن الاتزان سوف ينزاح باتجاه اليمين حيث تمتص كاربونات الكالسيوم جزءاً من هذه الحرارة لتكوين النواتج ، اما عند تبريده فإن التفاعل سوف ينزاح باتجاه اليسار لتكوين $CaCO_3$ وانبعاث كمية حرارة تكافئ الحرارة التي خفض إليها التفاعل .

وفي التفاعل التالي الماص للحرارة

$$\underset{\text{عديم اللون}}{N_2O_{4(g)}} \rightleftharpoons \underset{\text{بني}}{2NO_{2(g)}}$$

ان زيادة درجة حرارة هذا التفاعل تؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز NO_2 البني اللون (الشكل 2-9 أ) . بينما تبريد التفاعل يؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز N_2O_4 عديم اللون (الشكل 2-9 ب) .

(أ)

(ب)

الشكل 2-9

(أ) تسخين يتكون NO_2

(ب) تبريد يتكون N_2O_4

ب) التفاعلات الباعثة للحرارة

للتفاعل الآتي :

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + \text{طاقة}$$

فعند كتابة الطاقة في طرف النواتج فهذا يعني ان التفاعل باعث للحرارة (ΔH قيمة سالبة) . عند زيادة درجة الحرارة لهذا النوع من التفاعلات فإن الاتزان سوف ينزاح باتجاه اليسار ليتفكك جزء من غاز CO_2 بامتصاصه جزءاً من الزيادة في الحرارة ، اما عند تبريد التفاعل فإن الاتزان ينزاح باتجاه اليمين لتكوين غاز CO_2 لبعث كمية من الحرارة تكافئ جزءاً من الحرارة التي خفض إليها التفاعل .

ويمكن تلخيص تأثير درجة الحرارة على حالة الاتزان الكيميائي وثابت الاتزان K_{eq} على النحو الآتي :

التغيير	تفاعل باعث للحرارة	تفاعل ماص للحرارة
زيادة درجة الحرارة	ينزاح نحو المتفاعلات (تقل قيمة K_{eq})	ينزاح نحو النواتج (تزداد قيمة K_{eq})
نقصان درجة الحرارة	ينزاح نحو النواتج (تزداد قيمة K_{eq})	ينزاح نحو المتفاعلات (تقل قيمة K_{eq})

2 -11- 4 تأثير إضافة العامل المساعد

عند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل انعكاسي بكميات قليلة نسبياً، فإن ذلك يؤدي إلى تغير في السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان. فعند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل متزن، فإن ذلك لايؤثر على تراكيز المواد في نظام التفاعل، لأن العامل المساعد يؤثر فقط على طاقة التنشيط، ما يؤثر فقط على السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان، حيث يزيد معدل سرعتي التفاعل الامامي R_f والخلفي R_b بالدرجة نفسها فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة عالية في وجود العامل المساعد منها في عدم وجوده. لذا لا تؤثر اضافة العامل المساعد على موضع الاتزان وانما يسارع للوصول الى هذه الحالة.

هل تعلم

ان العامل المساعد هي مادة لا تشترك في التفاعل الكيميائي بل تساعد فقط على زيادة سرعته.

2 - 12 العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغير في تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة او عند التغير في الضغط او الحجم على التفاعلات المتزنة يغير في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة، اي: ان هذه العوامل لا تغير من قيمة ثابت الاتزان. وعليه لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الكيميائي K_{eq} الا بتغير درجة الحرارة فقط.

مثال 2 – 14

للتفاعل المتزن الاتي:

$$2Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2HgO_{(s)}$$

ΔH للتفاعل تساوي $-181\ kJ$ عند درجة حرارة $298K$ و K_P للتفاعل تساوي 3.2×10^{20}. بين هل قيمة K_P عند $500K$ اكبر ام اقل من قيمتها عند $298K$ للتفاعل نفسه.

الحـــل:

ان التفاعل باعث للحرارة فعند زيادة درجة الحرارة المؤثرة على التفاعل يتجه نحو اليسار وذلك للتخلص من الفائض في درجة الحرارة وبالتالي تقل تراكيز النواتج عند الاتزان وتزداد تراكيز المتفاعلات وبالتالي تقل قيمة K_P لهذا التفاعل بدرجة حرارة $500K$.

تمرين 2 – 11

للتفاعل المتزن الاتي:

$$2BrF_{5(g)} \rightleftharpoons Br_{2(g)} + 5F_{2(g)}$$

ΔH للتفاعل تساوي $858\ kJ$ عند درجة حرارة $1000K$ و K_P للتفاعل تساوي 7.4×10^{-16}. بين هل قيمة K_P عند $1500K$ للتفاعل اكبر ام اقل من قيمتها عند $1000K$ للتفاعل نفسه.

مثال 2 - 15

ما تأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان للتفاعل المتزن الآتي :

$$N_2F_{4(g)} \rightleftharpoons 2NF_{2(g)} \quad \Delta H = 38.5\ kJ/mol$$

1) تسخين خليط الاتزان في إناء مغلق.

2) سحب N_2F_4 من خليط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة والحجم.

3) خفض الضغط على خليط متزن بدرجة حرارة ثابتة.

4) إضافة العامل المساعد إلى خليط الاتزان.

الحـــل :

1) تشير قيمة ΔH الى ان التفاعل ماص للحرارة؛ لذلك عند تسخين التفاعل سيحاول التخلص من الحرارة الفائضة بالانزياح نحو اليمين أي باتجاه امتصاص الحرارة.

اما ما يخص قيمة ثابت الاتزان سوف يزداد، السبب ان تركيز NF_2 يزداد بينما يقل تركيز N_2F_4، لأن K_{eq} يتناسب طردياً مع تراكيز النواتج وعكسياً مع تراكيز المتفاعلات وعندما يصبح التفاعل باتجاه النواتج فإن قسماً من المتفاعلات سوف تتحول إلى نواتج، أي ان تركيز المتفاعلات سوف يقل ويزداد تركيز النواتج لذلك يزداد ثابت الاتزان. بصورة عامة يتبين ان ثابت الاتزان هو كمية ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة للتفاعل ولكن عند تغيرها تتغير قيمته؛ إذ يزداد إذا انزاح التفاعل باتجاه اليمين ويقل إذا انزاح التفاعل باتجاه اليسار.

2) عند سحب N_2F_4 سوف يقل تركيزه في خليط التوازن لذلك سوف يحاول النظام التعويض عن جزء من النقص الذي حصل في تركيز N_2F_4 وذلك بانزياح التفاعل نحو اليسار إي : قسم من NF_2 سوف يتحول إلى N_2F_4. هنا ثابت الاتزان لايتأثر بهذا السحب.

3) عند خفض الضغط على الخليط المتزن فإن النظام سوف ينزاح باتجاه عدد المولات الأكبر ومن معادله التفاعل نلاحظ ان قيمة Δn_g تساوي (1)، لذلك ينزاح التفاعل نحو اليمين، ثابت الاتزان في هذه الحالة لايتأثر بالضغط المسلط أو بحجم إناء التفاعل.

4) العامل المساعد يخفض طاقة التنشيط، أي إنه يزيد من السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان، لذا لايؤثر العامل المساعد على حالة الاتزان (موضع الاتزان) ولا على قيمة ثابت الاتزان.

تمرين 2 - 12

يصل مزيج الغازات C_2H_4 و H_2 و C_2H_6 الموضوعة في وعاء مغلق عند $25°C$ الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي :

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)} + 137\ kJ/mol$$

صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجة من هذا التفاعل.

ملاحظة : استفد من العلاقة الاتية في حل المسائل ($\ln x = 2.303 \log x$)

1-2 املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها :

1 – في التفاعل المتزن الاتي : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92\ kJ$

فأن خفض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تراكيز المواد ـــــــــــ .

2 – في التفاعل المتزن الاتي : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 127\ kJ$

عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل ـــــــــــ .

3 – في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند ـــــــــــ درجة الحرارة .

4– التغير بـــــــــــ لايؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الأتي :

$N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$

5 – للتفاعل المتزن : $Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)} +$ طاقة

يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند ـــــــــــ درجة حرارة التفاعل .

6 – عندما تكون K_P أصغر من K_c فإن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة ـــــــــــ من مجموع عدد مولات المواد الناتجة .

7 – عند زيادة الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتفاعلة اصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه ـــــــــــ .

8 – العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة ـــــــــــ .

9 – يترجح التفاعل ـــــــــــ لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل .

10 – في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند ـــــــــــ درجة الحرارة .

2-2 اختر الجواب الصحيح :

1 – ثابت الاتزان K_c للتفاعل المتزن : $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ عند درجة حرارة 727°C تبلغ 4.17×10^{-2} . فإن اتجاه التفاعل عند خلط 0.4 M من SO_3 و 0.1 M من O_2 و 0.02 M من SO_2 تكون :

أ- بأتجاه المواد المتفاعلة .

ب- بأتجاه المواد الناتجة .

جـ- التفاعل في حالة اتزان ديناميكي .

د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

2 – التفاعل المتزن : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$ يتم في وعاء مغلق فأن كمية $CaCO_3$ تزداد عندما :

أ- تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان .

ب- يزداد الضغط الكلي .

جـ- تضاف كمية من CaO الى خليط الاتزان .

د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

3 – التفاعل المتزن : $I_{2(g)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons 2IF_{(g)}$ ثابت الاتزان K_c يساوي 1×10^6 بدرجة حرارة 200K فاذا كان الضغط الجزئي عند الاتزان 0.2 atm لغاز IF و 4×10^{-3} atm لغاز F_2 فأن الضغط الجزئي لغاز I_2 يساوي :

أ- 5×10^4 atm

ب- 1×10^{-5} atm

جـ- 1×10^5 atm

د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

4 – اذا كانت قيمة K_c للتفاعل : $Li_{(g)} + \frac{1}{2}I_{2(g)} \rightleftharpoons LiI_{(g)}$ عند 300K تساوي 640.3 فإن قيمة K_c للتفاعل : $2LiI_{(g)} \rightleftharpoons 2Li_{(g)} + I_{2(g)}$ عند درجة الحرارة نفسها تساوي .

أ- 25.3

ب- 41×10^4

جـ- 15.6×10^5

د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

5 – للتفاعل المتزن: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92kJ$ قيمة K_P للتفاعل عند 25°C تساوي 5.5×10^{-5} لذا فإن قيمة K_c للتفاعل تساوي

أ- 22513.3

ب- 9×10^4

جـ- 0.03

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

6 – للتفاعل المتزن: $Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2Br_{(g)}$ قيمة K_P عند الاتزان 2558.4 بدرجة حرارة 4000K وقيمة K_f للتفاعل بدلالة التراكيز المولارية تساوي 1.56 فإن قيمة K_b تساوي:

أ- 0.2

ب- 20

جـ- 7.8

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

7 – للتفاعل المتزن: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ ثابت الاتزان $K_P = 2$ فإن التفاعل يتجه نحو النواتج عندما تكون التراكيز للمواد الناتجة والمتفاعلة (بوحدات mole / L) هي الآتي:

أ- تركيز HI يساوي 0.1 و تركيز I_2 يساوي 0.05 و تركيز H_2 يساوي 0.05

ب- تركيز HI يساوي 0.4 و تركيز I_2 يساوي 0.1 و تركيز H_2 يساوي 0.2

ج- تركيز HI يساوي 0.001 و تركيز I_2 يساوي 0.0002 و تركيز H_2 يساوي 0.0025

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

3-2

علل مايأتي:

1- زيادة حجم اناء التفاعل لتفاعل غازي (Reactants) $\sum n_g$ < $\sum n_g$ (Products) يؤدي الى خفض المنتوج.

2- في التفاعل الافتراضي المتزن: طاقة + $B_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)}$ لاتتغير حرارة اناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي.

3- قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً.

4- ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما $K_c = 0.3$ و $Q = 1$.

5- يُعَدُّ التفاعل باعثاً للحرارة اذا أنخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة حرارة التفاعل.

6- قيمة K_c تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة.

7- زيادة الضغط على خليط متوازن ($\Delta n_g = +1$) فإن الاتزان ينزاح بأتجاه المتفاعلات.

8- تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة.

9- في التفاعل المتزن الاتي: $SO_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons SO_2Cl_{2(g)}$ + طاقة

ترتفع حرارة التفاعل عند اضافة SO_2 الى خليط الاتزان.

4-2 عرف مايأتي : 1 – قانون فعل الكتلة 2 – حالة الاتزان الكيميائي 3 – قاعدة لو شاتليه

5-2 للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحرارة $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ كيف تتغير حالة الاتزان ولماذا؟

1) عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن.

2) رفع درجة حرارة اناء التفاعل.

3) سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان.

6-2 التفاعل الغازي المتزن الاتي : $PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي $92.5\ kJ/mole$ ماتأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1 – خفض درجة الحرارة.

2 – اضافة زيادة من Cl_2 الى خليط الاتزان.

3 – سحب PCl_3 من خليط الاتزان.

4 – زيادة الضغط على خليط الاتزان.

5 – اضافة عامل مساعد.

7-2 التفاعل المتزن الاتي : $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي $-198.2\ kJ$. ماذا يحدث لتراكيز SO_2 و O_2 و SO_3 عند الاتزان بعد.

1 – زيادة درجة حرارة التفاعل.

2 – تقليل الضغط المسلط على التفاعل.

3 – زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان.

4 – اضافة عامل مساعد.

8-2 هل يؤدي دائماً رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج؟ اذا كانت اجابتك بالنفي فما التفاعلات التي تؤدي او لاتؤدي الى زيادة النواتج؟ بيّن ذلك مع ذكر أمثلة.

9-2 للتفاعل المتزن الباعث للحرارة $2PbO_{(s)} + 2SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2PbS_{(s)} + 3O_{2\,(g)}$ وضح تأثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان.

1) خفض الضغط المسلط على التفاعل.

2) تبريد اناء التفاعل.

10-2 التفاعل الاتي الماص للحرارة يجري في اناء مغلق

$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$ ماذا يحدث للتفاعل المتزن عند الآتي :

1 – تقليل حجم الاناء

2 – اضافة مزيد من CaO لخليط الاتزان .

3 – سحب جزء من $CaCO_3$ من خليط الاتزان .

4 – اضافة مزيد من CO_2 الى خليط الاتزان .

5 – زيادة درجة الحرارة .

11-2 عند تسخين غاز $NOCl$ النقي الى درجة $240°C$ في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادلة :

$2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي $1atm$ والضغط الجزئي لغاز $NOCl$ يساوي $0.64\ atm$ أحسب :

1 – الضغوط الجزئية لكل من غازي Cl_2 و NO عند الاتزان .

2 – ثابت الاتزان K_c للتفاعل عند نفس درجة الحرارة .

ج : 1– $0.12\ atm$; $0.24\ atm$ 2– 4×10^{-4}

12-2 التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد : $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئية $P_{NO_2} = 1.56\ atm$ و $P_{N_2O_4} = 0.377\ atm$ عند درجة حرارة $100°C$ أحسب :

1 – K_P و K_c للتفاعل 2 – ماذا يحدث للضغوط الجزئية للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد .

ج : 1– 6.46 ; 0.21

13-2 في التفاعل الغازي الاتي عند درجة حرارة معينة $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ وضعت مولات مختلفة من NO و O_2 في اناء التفاعل حجمه لتر وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد أن المتكون من NO_2 يساوي $0.8mol$ وتركيز كل من O_2 و NO متساويان و $Kc=10$ ، جد عدد مولات O_2 و NO قبل بدء التفاعل ؟

ج : $0.8\ mol$ ، $1.2\ mol$

14-2 يتزن التفاعل الاتي $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ عند درجة 377°C وقيمة ثابت الاتزان K_c تساوي 1.96 . أحسب قيم ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية وبنفس درجة الحرارة .

أ- $2NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$

ب- $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$

جـ- $NH_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$

ج : أ- 0.51 ، ب- 1.4 ، جـ- 0.7

15-2 ثابت الاتزان K_c يساوي 4.2×10^{-7} للتفاعل المتزن :

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

و K_c يساوي 4.7×10^{-9} للتفاعل $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_3^{2-} + Ca^{2+}$

و K_c يساوي 4.7×10^{-11} للتفاعل $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$

فما ثابت الاتزان K_c للتفاعل المتزن :

$CO_2 + CaCO_{3(s)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

ج: 4.1×10^{-5}

16-2 ثابت الاتزان K_c يساوي 19.9 بدرجة حرارة 2500K للتفاعل الانعكاسي :

$Cl_{2(g)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons 2ClF_{(g)}$

ماذا يحدث للوصول لحالة الاتزان اذا كانت تراكيز الخليط $[Cl_2] = 0.2\ M$ و $[F_2] = 1\ M$ و $[ClF] = 1.2\ M$.

17-2 للتفاعل الانعكاسي : $NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$

بدرجة حرارة 727°C وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Torr والضغط الكلي يساوي 1atm ما ثابت الاتزان K_c للتفاعل . (معلومة : 1 atm = 760 Torr) .

ج : 1.5

2-18 في التفاعل الانعكاسي الغازي: $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$

وجد أنه ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعف ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجة حرارة معينة وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1atm فاذا علمت ان K_P للتفاعل يساوي $1/6$ فما ضغطا غازي Cl_2 و PCl_3 في بداية التفاعل.

ج: 1.4 atm ; 2.8 atm

2-19 صنف اربع اجراءات تؤدي لرفع المنتوج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحرارة:

$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)}$

2-20 للتفاعل الانعكاسي: $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساوية من CO_2 و H_2 وبدرجة حرارة 2000K وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكلية لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mole. ما تراكيز خليط الاتزان علماً بان ثابت الاتزان K_c يساوي 4 ؟

ج: $[CO] = [H_2O] = 1\ mol/L$; $[CO_2] = [H_2] = 0.5\ mol/L$

2-21 للتفاعل الاتي الماص للحرارة $C_2H_{6(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}$ وضعت مولات من C_2H_6 في اناء حجمه لتر وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد أن ربع كمية الغاز قد استهلكت فاذا علمت ان ثابت الاتزان k_c للتفاعل $= \frac{1}{2}$ جد تراكيز خليط الاتزان؟

ج: $C_2H_4 = H_2 = 1.5\ mol/L$; $C_2H_6 = 4.5\ mol/L$

2-22 وضع 4 g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2 L عند درجة حرارة 27°C وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة الاتية $2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)}$ فاذا كان k_P للتفاعل يساوي 1.21. احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بان الكتلة المولية للغاز تساوي 20 g/mole.

ج: 0.76 atm

2-23 اذا كانت درجة تفكك مول واحد N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حرارة 27°C وضغط 1atm وفي اناء حجمه لتر واحد . احسب قيمة k_p للتفاعل . (معلومة : درجة التفكك تساوي الجزء الى الكل مضروباً في 100) .

ج : 4.92

2-24 وجد ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p بدرجة حرارة 1000K للتفاعلات :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} \qquad K_p = 2.5 \times 10^{10}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad K_p = 5 \times 10^{20}$$

احسب ثابت الاتزان بدلالة K_c للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$

ج : 2.4×10^{22}

2-25 في وعاء مغلق حجمه لتر واحد يتفاعل غاز CO مع بخار الماء وتكون غاز CO_2 و H_2 بدرجة حرارة 700K . ما تراكيز خليط الغازات عند وصولها الى حالة الاتزان اذا تم وضع مول واحد من كل من المتفاعلات والنواتج علماً إن ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 .

ج : $[CO_2] = [H_2] = 1.394\ mol/L$; $[CO] = [H_2O] = 0.606\ mol/L$

2-26 للتفاعل $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 6×10^{-3} عند درجة حرارة 298K ولكنه يساوي 1.5×10^{-2} عند درجة حرارة 35°C هل تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين باعث ام ماص للحرارة ؟

2-27 للتفاعل الانعكاسي الاتي : $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة حرارة 25°C يحتوي على : $[SO_3] = 0.002\ mole/L$ و $[SO_2] = 0.08\ mole/L$ و $[O_2] = 0.01\ mole/L$ وعند تبريد التفاعل الى 10°C وجد ان K_c للتفاعل يساوي 4 بين هل التفاعل باعث ام ماص للحرارة .

2-28 وضح الفرق بين ΔG و ΔG° واكتب العلاقة بينهما . متى تكون قيمة ΔG تساوي ΔG° اثبت ذلك حسابياً ؟

2-29 اذا علمت ان ثابت التأين الذاتي للماء عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm تساوي 1×10^{-14} . احسب قيمة ΔG° للتأين . $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

ج : 79881 J / mol