



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الأولى

المادة : كيمياء عامة ٢
الفصل الثالث /نظري/

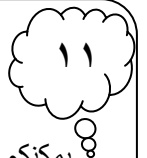
{{ مكتبة A to Z }}

A 2 Z LIBRARY

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم (فيزياء ، كيمياء ، رياضيات ، علم الحياة)

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app) على الرقم 0931497960 TEL:



الفصل الثالث

التوازن الكيميائي

CHEMICAL EQUILIBRIUM

مكتبة A 2 Z

قرطاسية، محاضرات كلية العلوم

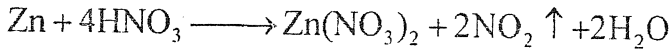
طرطوس - جانب كلية السياحة

0931497960-0935078669

3 - 1 التفاعلات الالعكوسة، والتفاعلات العكوسة

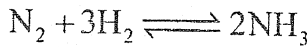
يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى مجموعتين:

آ- تفاعلات لاعكوسة: وهي التفاعلات التي تجري حتى النهاية، أي حتى يتم الاستهلاك التام لإحدى المواد المتفاعلة، وبالتالي فإن التفاعل يجري في اتجاه واحد فقط، ويشار له بسهم واحد يدل على اتجاه سير التفاعل، ومن أمثلة هذه التفاعلات تفاعل التوتياء مع حمض الأزوت المركز:



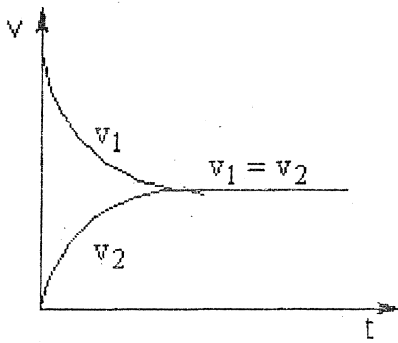
فعند وجود كمية كبيرة من حمض الأزوت، نجد أن التفاعل يتوقف فقط عندما تتحلل التوتياء بشكل كامل، عدا عن ذلك فإن إمرار غاز (NO_2) خلال محلول نترات التوتياء لا يؤدي إلى تشكل التوتياء وحمض الأزوت أي لا يستطيع التفاعل أن يجري في الاتجاه المعاكس، لذلك يقال عنه بأنه لاعكوس.

ب- تفاعلات عكوسة: وهي التفاعلات التي لا تجري حتى النهاية، إذ لا يتم الاستهلاك التام لأي من المواد المتفاعلة، وهذا يرتبط بكون التفاعل العكوس يمكنه أن يجري في كلا الاتجاهين المباشر والعكسي، ويشار إليه بسهمين متعاكسين، ومن أمثلة هذه التفاعلات تفاعل تشكل النشادر:



فإذا مزج مول واحد من الأزوت مع ثلاثة مولات من الهيدروجين، ووضعت الجملة في شروط ملائمة لسير التفاعل، فبعد زمن معين تبين نتائج التحليل أن الجملة لا تحتوي فقط على النشادر (ناتج التفاعل)، وإنما تحتوي أيضاً على الأزوت والهيدروجين. لو استخدمنا الآن في الشروط نفسها النشادر كمادة أولية عوضاً عن مزيج الأزوت والهيدروجين لوجدنا أن قسماً من النشادر يتفكك إلى أزوت وهيدروجين. علماً أن النسبة النهائية بين كميات المواد الثلاث تبقى كما كانت عليه عند البدء بمزيج الأزوت والهيدروجين.

يبين الشكل (1-3) تغير سرع كل من التفاعلين المباشر والعكسي بدلالة الزمن. ففي لحظة البدء عند مزج المواد الأولية تكون سرعة التفاعل المباشر كبيرة (v_1). أما سرعة التفاعل العكسي (v_2) فتكون مساوية للصفر.



مكتبة
A Z Z
تربطانية. محاضرات كلية العلوم
طرابلس - ليبيا كلية التربية
طرابلس - ليبيا كلية التربية
0931497960-0935078669

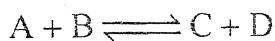
الشكل (1-3): تغير سرعة التفاعل المباشر (v_1) والعكسي (v_2) للتفاعل بدلالة الزمن

وعندما يجري التفاعل تستهلك المواد الأولية وتخفض تراكيزها، وهذا يؤدي إلى إنقاص سرعة التفاعل المباشر، وبنفس الوقت تظهر نواتج التفاعل وتزداد تراكيزها، ونتيجة لذلك يبدأ بالجريان التفاعل العكسي، الذي تزداد سرعته تدريجياً، وعندما تتساوى سرعتا التفاعل المباشر v_1 والعكسي v_2 تصل الجملة إلى حالة تدعى بالتوازن الكيميائي.

يدعى التوازن الكيميائي بالتوازن الديناميكي ذلك لأنه أثناء التوازن يجري كل من التفاعلين المباشر والعكسي، إنما بنفس السرعة، الأمر الذي لا يؤدي إلى تغيرات ملموسة في الجملة.

هذا ويتصف التوازن الكيميائي بثابت يدعى ثابت التوازن، فمن أجل تفاعل من

الشكل:



تكتب سرعة التفاعل المباشر بالشكل:

$$v_1 = k_1[A][B]$$

وسرعة التفاعل العكسي:

$$v_2 = k_2[C][D]$$

وفي وضع التوازن تكون سرعة التفاعل المباشر مساوية لسرعة التفاعل العكسي أي

$$v_1 = v_2 \text{ وبالتالي}$$

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

أو:

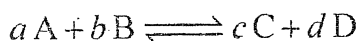
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

ولما كان k_1 و k_2 ثوابت من أجل تفاعل معين فإن النسبة بينهما $k_1/k_2 = K_c$ ثابتة؛

إذ يدعى K_c ثابت التوازن بدلالة التراكيز وقيمته ثابتة من أجل درجة حرارة ثابتة.

$$(K_c)_T = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (1.3)$$

تدعى هذه العلاقة بقانون ثابت التوازن. ومن أجل تفاعل عام له الشكل:

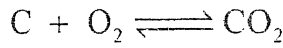


بأخذ ثابت التوازن الشكل التالي:

$$(K_c)_T = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.3)$$

ويدعى هذا القانون قانون فعل الكتلة.

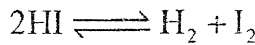
هذا ومن الجدير ذكره أن التوازن الكيميائي لا يحدث إذا كان أحد النواتج غازاً إلا في حيز مغلق، أما إذا كان أحد النواتج على الأقل صلباً فالتوازن مستبعد، لأن المركب الصلب يرسب، وبالتالي يخرج من حيز التفاعل. وعلى هذا فإن قانون ثابت التوازن يطبق على التفاعلات المتجانسة، أما بالنسبة للتفاعلات غير المتجانسة فالأمر يختلف. إذ أن المواد الصلبة لا تدخل تراكيزها في القانون لأنه لا يشترك منها في التفاعل سوى الجزيئات السطحية فبالنسبة لتفاعل احتراق الفحم:



يعطى ثابت التوازن بالشكل:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

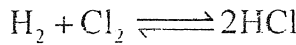
تطبيق (1): من أجل تفاعل تفكك يود الهيدروجين:



يعطى ثابت التوازن بالشكل:

$$(k_c)_r = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2}$$

تطبيق (2): من أجل تفاعل الكلور مع الهيدروجين:



يكون:

$$(K_c)_r = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]}$$

3 - 2 أشكال ثابت التوازن

3 - 2 - 1 علاقة ثابت التوازن K_c بثابت التوازن بدلالة الضغط K_p

كنا قد رأينا في الفقرة السابقة القانون الذي يعطي قيمة ثابت التوازن بدلالة التركيز، ونشير هنا إلى أنه لا يختلف شكل قانون ثابت التوازن بدلالة الضغط عنه بدلالة التركيز، فالضغط يرتبط بالتركيز وفق العلاقة:

$$P_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT \quad (3.3)$$

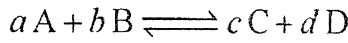
لكن:

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (2.3)$$

وبالتالي:

$$P_i = C_i \cdot RT \Rightarrow C_i = \frac{P_i}{RT}$$

من هنا نجد أن الضغط الجزئي P_i يتناسب طردياً مع التركيز C_i ولذا فمن أجل التفاعل:



فإن تراكيز المواد هي التالية:

$$[B] = \frac{P_B}{RT} \quad \text{و} \quad [A] = \frac{P_A}{RT}$$

$$[D] = \frac{P_D}{RT} \quad \text{و} \quad [C] = \frac{P_C}{RT}$$

وبالتعويض في علاقة ثابت التوازن بدلالة التراكيز نجد:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b}$$

$$K_c = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} (RT)^{(a+b)-(c+d)}$$

والنسبة $P_C^c \cdot P_D^d / P_A^a \cdot P_B^b$ تسمى ثابت التوازن بدلالة الضغوط ويرمز لها K_p ولا يتعلق هذا الثابت إلا بدرجة الحرارة، ويتساوى الثابتان عندما يتساوى عدد جزيئات المواد المتفاعلة مع عدد جزيئات المواد الناتجة عن التفاعل، أي:

$$\Delta n = (c + d) - (a + b) = 0$$

وبالتالي فإن العلاقة السابقة تؤول إلى الشكل:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad (5.3)$$

أو:

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

أمثلة:

1. يكتب ثابت التوازن للتفاعل $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ بالشكل الآتي:

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

2. يكتب ثابت التوازن للتفاعل $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ بالشكل الآتي:

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

مكتبة A Z Z
قرطاسية. محاضرات كلية العلوم
طرطوس. جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

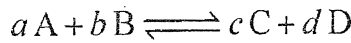
3-2-2 علاقة ثابت التوازن K_p بالضغط الكلي

إن علاقة الضغط الجزئي بالضغط الكلي هي:

$$P_i = X_i \cdot P_{\text{tot}}$$

إذ يمثل P_i الضغط الجزئي للمكون i ، و X_i الكسر المولي للمكون i ، و P_{tot} الضغط

الكلي. إذا أخذنا التفاعل التالي:



فإن الضغوط الجزئية هي:

$$P_A = X_A \cdot P_{\text{tot}} \quad , \quad P_B = X_B \cdot P_{\text{tot}}$$

$$P_C = X_C \cdot P_{\text{tot}} \quad , \quad P_D = X_D \cdot P_{\text{tot}}$$

وتصبح علاقة التوازن بدلالة الضغوط بالشكل الآتي:

$$K_p = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot P_{\text{tot}}^{(c+d)-(a+b)}$$

لا يتعلق ثابت التوازن بدلالة الضغوط بالضغط الكلي داخل وعاء التفاعل عندما يتساوى عدد جزيئات المواد المتفاعلة مع عدد جزيئات المواد الناتجة، أي عندما يكون:

$$a + b = c + d$$

وباعتبار أن المقدار $X_C^c \cdot X_D^d / X_A^a \cdot X_B^b$ يمثل ثابت التوازن بدلالة الكسر الجزيئي ونرمز له بـ K_X تؤول العلاقة السابقة إلى الشكل:

$$K_p = K_X \cdot P_{\text{tot}}^{\Delta n} \quad (6.3)$$

3 - 2 - 3 ثابت التوازن بدلالة عدد المولات

بما أنه يمكن كتابة الكسور المولية للمواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه بدلالة عدد المولات هذه المواد، فإنه يمكن كتابة عبارة ثابت التوازن بدلالة عدد المولات، وبشكل عام يعطى الكسر المولي لمادة i بالعلاقة:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

يمثل n_i عدد مولات المادة i ، و $\sum n_i$ مجموع عدد مولات المواد الموجودة ضمن وعاء التفاعل. وعلى هذا الأساس فمن أجل التفاعل العام المذكور في الفقرات السابقة فإن ثابت التوازن K_p يعطى بالعلاقة:

$$K_p = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} (n_A + n_B + n_C + n_D)^{(a+b-c-d)} P_{\text{tot}}^{(c+d-a-b)} \quad (7.3)$$

وفي حالة تساوي عدد مولات المواد الداخلة مع عدد مولات المواد الناتجة عن التفاعل فإن $K_n = K_p$ ، أي أن:

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} = K_p$$

3 - 3 العوامل المؤثرة في التوازن الكيميائي

يمكن أن ينزاح التوازن نتيجة لتأثير أحد العوامل الآتية.

A 2 Z مكتبة

قرطاسية . محاضرات كلية العلوم

طرطوس - جانب كلية السياحة

0931497960-0935078669

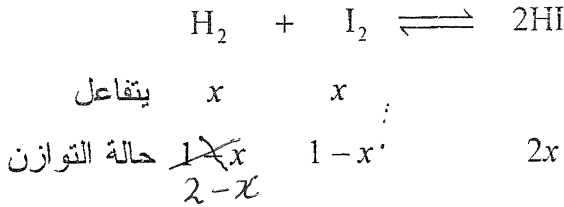
3 - 3 - 1 التركيز

لنفرض أن مزيجاً من الهيدروجين وبيود الهيدروجين وأبخرة اليود يوجد في حالة توازن عند درجة حرارة وضغط ثابتين، ولندخل إلى الجملة كمية إضافية من الهيدروجين، فوفقاً لقانون فعل الكتلة تؤدي زيادة تركيز الهيدروجين إلى زيادة سرعة التفاعل المباشر أي تفاعل تشكل HI بينما تبقى سرعة التفاعل العكسي $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ دون تغيير، وسيجري التفاعل في الاتجاه المباشر بسرعة أكبر مما هي عليه في الاتجاه العكسي. وسينخفض نتيجة لذلك تركيز كل من الهيدروجين وأبخرة اليود مما يؤدي إلى إبطاء التفاعل المباشر، أما تركيز HI فيزداد مما يؤدي إلى تسريع التفاعل العكسي. وبعد مرور فترة من الزمن سيكون تركيز HI أعلى مما كان عليه قبل إضافة H_2 أما تركيز I_2 فسيصبح أقل من السابق، تسمى عملية تغيير التراكيز الناجمة عن اختلال التراكيز بانزياح أو حركة التفاعل. فإذا ما حصل زيادة تراكيز المواد الواقعة في الطرف الأيمن من المعادلة (وانخفضت طبعاً في الوقت نفسه تراكيز المواد الواقعة في الطرف الأيسر) يقال إن التوازن ينزاح نحو اليسار أي في اتجاه التفاعل العكسي.

وفي المثال السابق يكون التوازن وفقاً لما ذكر قد انزاح إلى اليمين وهنا ندخل في التفاعل تلك المادة التي أدى ازدياد تركيزها إلى اختلال التوازن أي ينخفض تركيز هذه المادة. وهكذا نصل إلى النتيجة التالية: عندما يزداد تركيز مادة من المواد المشاركة في التفاعل ينزاح التوازن بالاتجاه المؤدي إلى استهلاك هذه المادة، وبالعكس عندما ينخفض تركيز مادة ما من هذه المواد ينزاح التوازن إلى الاتجاه المؤدي إلى تكوين هذه المادة.

تطبيق: في وعاء مغلق سعته ليتر واحد يحوي جزيئاً غرامياً واحداً من اليود وجزيئين غراميين من الهيدروجين، وإذا علمت أن ثابت التوازن عند الدرجة $725^\circ C$ هو $(K_c)_{725^\circ C} = 0,49$ احسب تركيز كل من هذه الغازات.

الحل: لنفرض أن x جزيء من الهيدروجين قد تفاعل مع x جزيء من اليود فينتج $2x$ جزيء من يود الهيدروجين:



أي يكون لدينا في حالة التوازن هذه في المزيج: $2x$ جزيء من HI، و $2-x$ جزيء من H_2 ، و $1-x$ جزيء من I_2 ، وبتطبيق قانون فعل الكتلة نجد:

$$\frac{(2x)^2}{(2-x)(1-x)} = 0,49$$

وهذه العلاقة تؤول إلى الشكل:

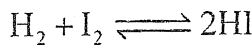
$$3,51x^2 + 1,47x + 0,98 = 0$$

وبحل هذه العلاقة بطريقة المميز نجد أن: $x = 0,36 \text{ mol/L}$ ، وتهمل القيمة السالبة لـ x لأنها ليست ذات معنى فيزيائي، ويكون بالتالي تراكيز المواد كما يلي:

$$[\text{H}_2] = 1,64 \text{ mol/L}, [\text{I}_2] = 0,64 \text{ mol/L}, [\text{HI}] = 0,72 \text{ mol/L}$$

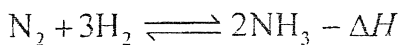
3 - 3 - 2 الضغط

من المعلوم أن الضغط يقارب بين جزيئات المادة، ولكن أثره على السوائل أو المواد الصلبة أقل بكثير مما هو عليه في حالة الغازات. وعلى المستوى العملي يمكن إهمال تأثير الضغط على التفاعلات المتوازنة التي تتم بين السوائل أو بينها وبين مواد صلبة. ولكن حتى في التفاعلات التي تجري بين الغازات لا يؤثر الضغط على تلك التي تتساوى فيها حجوم المواد الناتجة مع حجوم المواد المتفاعلة..
مثلاً:

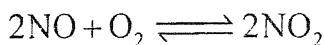


يتفاعل جزيئان غراميان، أحدهما هيدروجين والثاني يود ويتشكل وفق المعادلة جزيئان غراميان من يود الهيدروجين.. وبما أن حجوم غازات على اختلافها تكون

متساوية (تحت ذات الشروط من الضغط والحرارة)، فإنه لا يطرأ أي تغيير على الحجم الكلي مهما تغير الاتجاه الذي يسلكه التفاعل، وهذا معناه أن الضغط لا يؤثر على مثل هذه التفاعلات. أما لو نظرنا إلى تفاعل الآزوت مع الهيدروجين:



نجد أن أربعة حجوم من المواد المتفاعلة (الأزوت والهيدروجين) في الطرف الأيسر تعطي حجمين من النشادر في الطرف الأيمن أي يتناقص الحجم إذا سار التفاعل نحو تشكل النشادر. ولذا فإنه بزيادة الضغط ينزاح هذا التفاعل من اليسار إلى اليمين. لندرس الآن تأثير الضغط على التفاعل بين NO و O_2 :



نفرض أن المزيج المؤلف من NO و NO_2 و O_2 يقع في حالة توازن عند درجة حرارة معينة. ولنخفض حجم الجملة مرتين دون تغيير درجة الحرارة. في أول الأمر تزداد الضغوط الجزئية وتراكيز جميع الغازات بمرتين، إنما تتغير عندئذ النسبة بين سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي أي أن التوازن يختل من جراء ذلك.

في واقع الأمر قبل زيادة الضغط كان لتراكيز الغازات قيماً توازنية $[\text{NO}]_{\text{eq}}$ و $[\text{O}_2]_{\text{eq}}$ و $[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$ (حيث يشير الدليل eq إلى حالة التوازن) أما سرعتا التفاعلين المباشر والعكسي فكانتا متساويتين وتحددان بالمعادلتين:

$$v_1 = k_1 [\text{O}_2]_{\text{eq}} [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 \quad \text{و} \quad v_2 = k_2 [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2$$

في اللحظة الأولى بعد الانضغاط مباشرة تزداد تراكيز الغازات بمرتين مقارنةً مع القيم الأولية وستصبح مساويةً على التالي $2[\text{NO}]_{\text{eq}}$ و $2[\text{O}_2]_{\text{eq}}$ و $2[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$ وتتعين عندئذ سرعتا التفاعلين المباشر والعكسي بالعلاقات التالية:

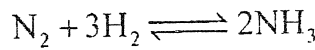
$$v'_1 = k_1 2[\text{O}_2]_{\text{eq}} (2[\text{NO}]_{\text{eq}})^2 = 8k_1 [\text{O}_2]_{\text{eq}} [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 = 8 v_1$$

$$v'_2 = k_2 (2[\text{NO}_2]_{\text{eq}})^2 = 4k_2 [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 = 4 v_2$$

مكتبة
قرطاسية، محاضرات كلية
طرابلس - جانب كيند - ليبيا
497960-0935078669

وهكذا نجد أنه نتيجةً لزيادة الضغط تزداد سرعة التفاعل المباشر ثمان مرات بينما تزداد سرعة التفاعل العكسي أربع مرات فقط. عندئذٍ يختل التوازن في الجملة، أي يتفوق التفاعل المباشر على التفاعل العكسي، وبعد فترة من الزمن تتساوى من جديد سرعتا التفاعلين المباشر والعكسي ويحل توازن جديد حيث تزداد عندئذٍ كمية NO_2 في المزيج، أي أن التوازن ينزاح نحو اليمين.

يمكن صياغة تأثير الضغط على التوازن الكيميائي كما يلي: عندما يزداد الضغط (عن طريق ضغط الجملة) ينزاح التوازن باتجاه انخفاض عدد جزيئات الغازات أي باتجاه انخفاض الضغط، وعندما ينخفض الضغط ينزاح التوازن باتجاه ازدياد عدد جزيئات الغازات أي باتجاه ارتفاع الضغط. كما ويمكننا مناقشة تأثير الضغط على التوازن بطريقة أخرى، لنأخذ المثال الآتي:

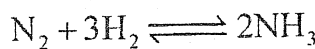


فإن زيادة الضغط سوف تؤدي إلى انزياح التوازن بالاتجاه المباشر، حيث يكون عدد الجزيئات أقل، وتخفيف الضغط سوف يزيح التوازن بالاتجاه العكسي، كما بينا سابقاً، ولتوضيح ذلك أكثر نأخذ علاقة ثابت التوازن K_p بدلالة الضغط الكلي:

$$K_p = \frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{tot}}^2}$$

فنجد أن قيمة الضغط الكلي المؤثرة على ثابت التوازن في المخرج (المقام)، من الدرجة الثانية، أي أن زيادة الضغط سوف تؤدي إلى نقصان قيمة الكسر، ولكي تزداد قيمة الكسر حتى تساوي ثابت التوازن K_p ، يجب أن تزداد قيمة الصورة (البسط)، أي زيادة عدد مولات NH_3 لذلك ينزاح التوازن إلى تشكل هذه المادة. ويمكن بنفس الطريقة معالجة انخفاض الضغط.

مثال: وجد أن تركيب التوازن التالي:



هو 1 mol من H_2 و 1 mol من NH_3 و 4 mol من N_2 عند الضغط 1 atm:

1- احسب ثابت التوازن K_p .

2- تحت أي ضغط يجب وضع المزيج مع المحافظة على درجة الحرارة كسي

تزداد عدد جزيئات NH_3 من 1 mol إلى 1,5 mol.

الحل: 1- يمكن حساب ثابت التوازن بدلالة الكسور المولية من العلاقة:

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

لحساب الكسور المولية للمكونات؛ إذ إن العدد الكلي للجزيئات هو: $4+1+1=6$ mol

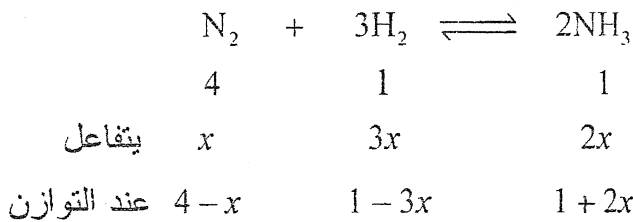
$$X_{N_2} = \frac{4}{6} ; X_{H_2} = \frac{1}{6} ; X_{NH_3} = \frac{1}{6}$$

وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد:

$$K_p = \frac{(1/6)^2}{(4/6) \times (1/6)^3 \times (1)^2} = 9 \text{ atm}^{-2}$$

2- كي يزداد عدد جزيئات NH_3 0,5 mol يجب أن ينخفض عدد جزيئات H_2

بقيمة 0,75 mol و N_2 بقيمة 0,25 mol ويمكن استنتاج ذلك.



فيصبح عدد الجزيئات الكلي: $1,5 + 0,25 + 3,75 = 5,5$ mol، والكسور المولية

ساوي:

$$X_{H_2} = 3,75/5,5 ; X_{N_2} = 0,25/5,5 ; X_{NH_3} = 1,5/5,5$$

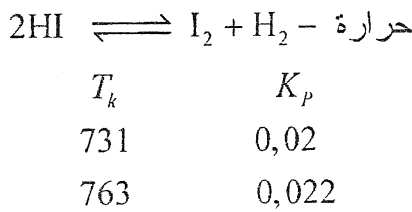
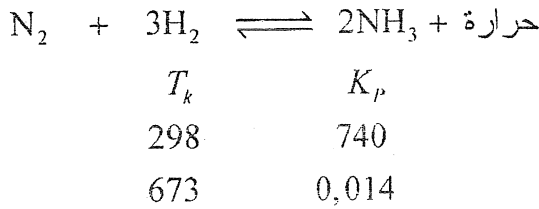
فإذا عوضنا في قيمة التوازن:

$$K_p = \frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3 \cdot P_{tot}^2} = \frac{(1,5/5,5)^2}{(3,75/5,5)(0,75/5,5)^3 P_{tot}^2} = 9 \Rightarrow P_{tot} = 11,36 \text{ atm}$$

3-3-3 تأثير درجة الحرارة في التوازن الكيميائي

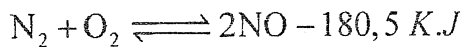
لقد رأينا أن ثابت التوازن تابع فقط لدرجة الحرارة فهو يتغير بتغيرها، ويمكن معرفة هذه التابعية من معرفة إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة أم ناشراً لها، فإذا كان التفاعل ناشراً للحرارة فإن قيمة ثابت التوازن تنخفض مع زيادة درجة الحرارة، بينما في التفاعلات الماصة للحرارة فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة ثابت التوازن. نلاحظ من وجهة نظر الانزياح في التفاعل أنه يرافق الانخفاض في قيمة ثابت التوازن، زيادة في سرعة التفاعل العكسي أي الانزياح نحو اليسار وهذا ما يحصل في التفاعلات الماصة للحرارة والجدول (1-3) يعطي أمثلة عن تابعية ثابت التوازن K_p لدرجة الحرارة وذلك في كلا الحالتين: تفاعل ناشر للحرارة وتفاعل ماص للحرارة.

الجدول (1-3): يبين ثوابت التوازن K_p في درجات حرارة مختلفة في تفاعل ناشر وآخر ماص للحرارة:



مكتبة
فرطاسية، معاضرات كلية العلوم
طرابلس، جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

مثال: تفاعل تشكل NO:



إن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى انزياح التوازن في هذه الجملة نحو اليمين أي باتجاه تشكل NO. نستنتج مما سبق أنه عند زيادة درجة الحرارة ينزاح التوازن إلى الاتجاه الماص للحرارة، وعند خفض درجة الحرارة فإنه ينزاح إلى الاتجاه الناشر للحرارة.

وهذا ما تقتضيه أيضاً شروط الحيز المغلق، حيث تعتبر الطاقة عنصراً من عناصر التوازن.

3 - 4 مبدأ لوشاتوليه

إن القوانين التي رأيناها في أمثلة انزياح التوازن الكيميائي لُنُسبت لإحالات خاصة من مبدأ عام يحدد تأثير مختلف العوامل على الجمل التوازنية، ويعرف هذا المبدأ باسم مبدأ (لوشاتوليه) ويصاغ على الشكل الآتي:

"إذا تعرضت جملة متوازنة فيزيائياً أو كيميائياً لمؤثر خارجي كتغير درجة الحرارة أو التركيز أو الضغط أو جميعها، فإن الجملة تسعى لتعديل نفسها بحيث تزيل أثر هذا التغير".

وفي الحقيقة فعند زيادة تركيز إحدى المواد المشتركة في التفاعل فإن التوازن ينزاح إلى الاتجاه الذي يتم فيه استهلاك هذه المادة. وعند ارتفاع الضغط في جملة متوازنة ينزاح التوازن إلى الاتجاه الذي يتم فيه انخفاض الضغط في الجملة (حالة الجمل الغازية) وعند رفع درجة الحرارة ينزاح التوازن إلى الاتجاه الذي يحصل فيه امتصاص الحرارة. وكما هو واضح لاينطبق مبدأ (لوشاتوليه) على التوازنات الكيميائية فحسب، بل ويسري على مختلف التوازنات الكيميائية والفيزيائية، فجملة الماء والتلج المتوازنة فيزيائياً تعدل نفسها بذوبان الثلج إذا خضعت إلى ضغط، ذلك لأن ذوبان الثلج يقلل من الحجم الكلي للجملة.

3 - 5 التفاعلات الغازية المتوازنة، والعلاقة بين K_p , K_c , K_x , K_n

أ- من قانون الغازات العام:

$$P_i V = n_i RT$$

أو:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT$$

لكن $C_i = n_i / V$ ، وبالتالي فإن:

$$P_i = C_i RT \Rightarrow C_i = \frac{P_i}{RT}$$

لنعوض في علاقة ثابت التوازن:

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

ف نجد:

$$K_c = \frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^n \cdot P_B^m} \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} \quad \text{أو} \quad K_c = \frac{\left(\frac{P_C}{RT} \right)^p \left(\frac{P_D}{RT} \right)^q}{\left(\frac{P_A}{RT} \right)^n \left(\frac{P_B}{RT} \right)^m}$$

إذ إن $\Delta n = (p + q) - (n + m)$ ، وتصبح العلاقة بالشكل:

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} \quad (8.3)$$

ب- لو عوضنا $V = nRT / P_{tot}$ (من قانون الغازات الكاملة) في علاقة التركيز

لحصلنا على:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{n} \cdot \frac{P_{tot}}{RT}$$

وذلك لأن P_{tot} يمثل الضغط الكلي. نعوض في علاقة التوازن فنحصل على:

$$K_c = \frac{\left(n_C \cdot \frac{P_{tot}}{nRT} \right)^p \left(n_D \cdot \frac{P_{tot}}{nRT} \right)^q}{\left(n_A \cdot \frac{P_{tot}}{nRT} \right)^n \left(n_B \cdot \frac{P_{tot}}{nRT} \right)^m}$$

$$K_c = \frac{n_C^p \cdot n_D^q}{n_A^n \cdot n_B^m} \cdot \left(\frac{P_{tot}}{nRT} \right)^{\Delta n}$$

أو:

$$K_c = K_n \cdot \left(\frac{P_{tot}}{nRT} \right)^{\Delta n} \quad (9.3)$$

ج- لدينا:

$$x_i = \frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{C_i RT}{P_{tot}}$$

وبالتالي فإن $C_i = P_{tot} X_i / RT$ ، وبالتعويض عن C_i في علاقة ثابت التوازن نجد:

$$K_c = K_x \left(\frac{P_{tot}}{RT} \right)^{\Delta n} \quad (9.3)$$

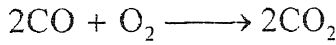
إذن يمكننا أن نكتب:

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P_{tot}}{nRT} \right)^{\Delta n} = K_x \left(\frac{P_{tot}}{RT} \right)^{\Delta n}$$

وهي العلاقة التي تربط ثوابت التوازن الأربعة K_c, K_n, K_p, K_x ، ولا تطبق هذه العلاقة إلا في التفاعلات الغازية والمتوازنة. ومن أجل $\Delta n = 0$ تصبح هذه العلاقة بالشكل:

$$K_c = K_p = K_n = K_x$$

مثال: من أجل التفاعل التالي:

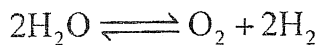


إذن $\Delta n = 2 - 3 = -1$ ، وبالتالي فإن العلاقة تصبح بالشكل:

$$K_c = K_p \cdot RT = K_n \left(\frac{nRT}{P_{tot}} \right) = K_x \left(\frac{RT}{P_{tot}} \right)$$

تطبيق (1): احسب ثابتي التوازن K_x و K_c لتفكك الماء إذا علمت أن

$K_p = 3,38 \cdot 10^{-11}$ عند الدرجة $1287^\circ C$ وتحت الضغط 2 جو:



الحل: بما أن $\Delta n = 3 - 2 = 1$ ، فإن:

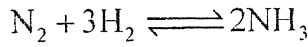
$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} = (K_p)_T \left(\frac{1}{RT} \right)$$

$$= 3,38 \cdot 10^{-11} \left(\frac{1}{RT} \right) = 2,64 \cdot 10^{-13}$$

أما K_x فيمكن إيجاده من العلاقة بين K_p و K_x التي تنتج عن العلاقة الأساسية:

$$K_x = K_p / P_{tot} = 3,38 \cdot 10^{-11} / 2 = 1,69 \cdot 10^{-11}$$

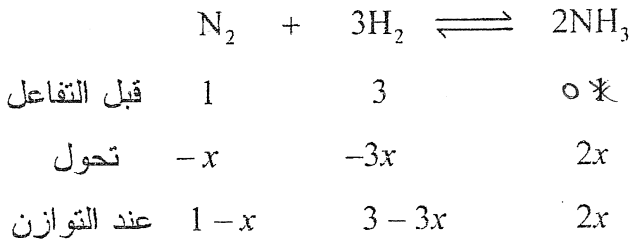
تطبيق (2): لدينا التفاعل الآتي:



بفرض أن قيم التراكيز في بداية التفاعل لكل من الهيدروجين والأزوت كانت 1 مول/ليتر و 3 مول/ليتر على الترتيب، وذلك في الدرجة 300°C ، وضغط يساوي 300 ضغط جوي وعند التوازن وجد أن تركيز النشادر 1,4 مول/ليتر، المطلوب حساب ثابت التوازن K_c .

الحل: في مسائل التوازن جميعها تحل المسألة بكتابة تراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة تحت المعادلة المتوازنة مباشرة في المراحل الثلاث التي يمر بها التفاعل وهي (بداية، التحول، التوازن):

المعادلة:



إن كل 1 مول من N_2 يتفاعل مع 3 مول من H_2 لإعطاء 2 مول من NH_3 حيث X يدل على المقدار المتحول فيكون ثابت التوازن:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3}$$

يلزمنا هنا قيمة التي يمكن حسابها من تركيز NH_3 في حالة التوازن حيث تركيز النشادر 1,4 مول/ليتر وتساوي $2x$:

$$2x = 1,4 \text{ mol/L} \Rightarrow x = \frac{1,4}{2} \text{ mol/L} = 0,7 \text{ mol/L}$$

نعوض في علاقة ثابت التوازن:

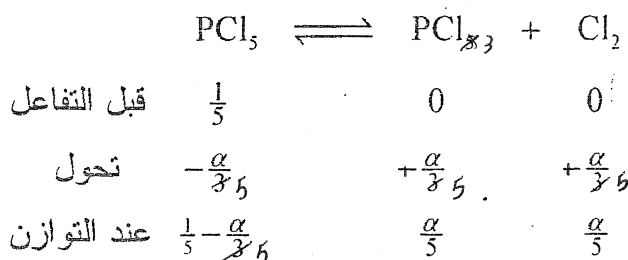
$$K_c = \frac{(1,4)^2}{(1-0,7)(3-3,0 \times 0,7)^3} = 8,962 \text{ (mol)}^{-2}$$

تطبيق (3): احسب ثابت التوازن K_c لتفاعل تفكك خامس كلور الفوسفور PCl_5 في وعاء مغلق حجمه 5 ليتر في الدرجة 50° مئوية إذا علمت أن درجة التفكك تساوي 0,5.

الحل: تعبر درجة التفكك عند عدد المولات التي تتفكك من مول واحد عند التوازن ويرمز لها عادةً بـ α ، ولحل مسائل من هذا النوع نفرض أن عدد المولات الابتدائية مساوية للواحد.

تكتب علاقة التوازن بدلالة التراكيز، لذلك يجب استخدام التركيز وليس عدد المولات وهو ما نحصل عليه بتقسيم عدد المولات على الحجم (n/V) فيكون لدينا التركيز $1/V = 1/5 \text{ (mol/L)}$ ، وذلك لأن الحجم هو 5 ليتر والتحول هو $\alpha/5$ مول/ليتر بعدها تتبع الخطوات المذكورة في المثال (2).

المعادلة:

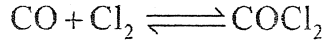


علاقة ثابت التوازن:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(\alpha/5)^2}{(1-\alpha)/5} = \frac{(0,5)^2}{(1-0,5) \times 5} = 0,1 \text{ mol/L}$$

أسئلة وتمارين

1-3 من أجل التوازن:



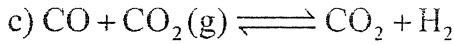
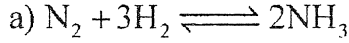
إذا علمت أن التراكيز في حالة التوازن هي كما يلي:

$$[\text{Cl}_2] = 0,3 \text{ mol/L} , [\text{CO}] = 0,2 \text{ mol/L} , [\text{COCl}_2] = 1,2 \text{ mol/L}$$

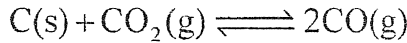
احسب ثابت التوازن والتراكيز الأولية لكل من الكلور وأكسيد الكربون.

$$\text{الأجوبة: } K = 20 , [\text{Cl}_2] = 1,5 \text{ mol/L} , [\text{CO}] = 1,4 \text{ mol/L}$$

2-3 أوجد K_c بدلالة K_p لكل من التفاعلات الآتية:



3-3 إذا علمت أن $K_p = 1 \text{ atm}$ من أجل التفاعل الآتي:



في الدرجة 700°C . احسب نسبة كل من CO و CO_2 في الحالة التوازنية

وذلك عند الضغوط 2 atm ، و 100 atm .

4-3 لدينا التفاعل المتوازن التالي:



تحت ضغط كلي يساوي 1 atm ودرجة حرارة تساوي 250°C وجد أن

تراكيز المواد ضمن وعاء التفاعل تساوي:

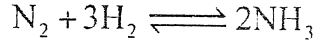
$$[\text{PCl}_5] = 0,3 \text{ mol/L} ; [\text{PCl}_3] = 0,7 \text{ mol/L} ; [\text{Cl}_2] = 0,2 \text{ mol/L}$$

مكتبة
A 2 Z
قرطاسية، محاضرات كلية العلوم
طرسوس - جانب كلية السياحة
0935078869-0931497960

أ- احسب K_c

ب- احسب K_p

5-3 في مفاعل ذي حجم 1 L أجري التفاعل التالي:



بوضع 1 mol من N_2 و 3 mol من H_2 في البداية وفي حالة التوازن وجد أن تركيز النشادر NH_3 مساوياً 0,05 mol/L فإذا كانت درجة الحرارة تساوي 327°C والضغط 10 atm أوجد:

أ- K_p

ب- K_c

ج- الضغوط الجزئية لـ H_2 ، و N_2 ، و NH_3 في حالة التوازن.

مكتبة A2Z
قرطاسية، محاضرات كلية العلوم
طرطوس - جانب كلية السياحة
0935078669-0931497960



مكتبة
A to Z