الفصل السادس

الاتزان الكيميائي

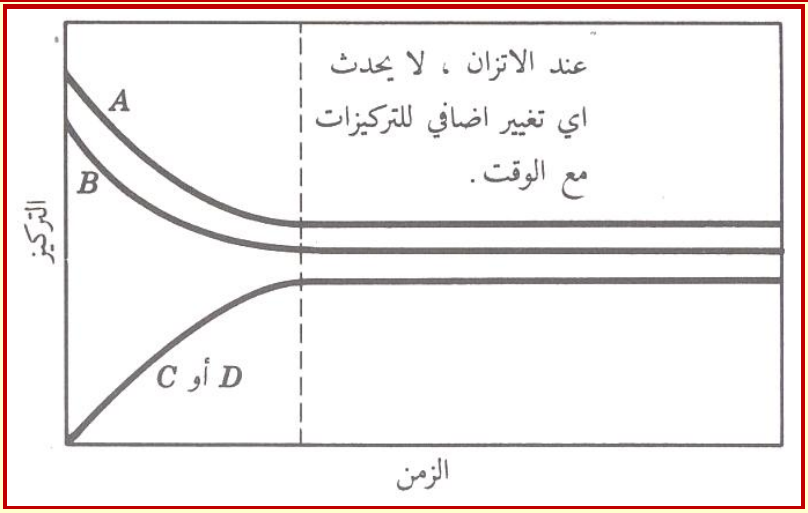
Chemical Equilibrium

الفصل السادس

الإتزان الكيميائي

CHEMICAL EQUILIBRIUM

عندما يحدث تفاعل كيميائي تلقائياً، تتغير تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بينما تنقص الطاقة الحرة للنظام. وفي النهاية، تصل الطاقة الحرة الى حد أدنى، ويصل النظام الى حالة اتزان. وإذا تتبعنا التراكيز، أثناء حدوث ذلك، فإننا نلاحظ أنها تصل الى قيم ثابتة كما تلاحظ من الشكل (١).



شكل (١) : الوصول الى الإتزان للتفاعل $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$

ونجد أن معدل السرعة التي تتكون بها النواتج من المواد المتفاعلة يقترب من معدل السرعة التي تتكون بها المواد المتفاعلة من النواتج. وعند الوصول في النهاية، الى حالة الإتزان، يحدث كل من التفاعلين الأمامي والمنعكس بنفس معدلات السرعة، ولا تتغير التركيزات بعد ذلك. أي أن الإتزان يكون ديناميكياً بمعنى استمرارية التفاعلين الأمامي والعكسي دون تغير ملحوظ في التراكيز. إن جميع الأنظمة الكيميائية تميل نحو الإتزان.

الإتزان الساكن والإتزان الديناميكي

س) متى يقال عن نظام بأنه في حالة توازن؟

ج) يقال عن نظام بأنه في حالة توازن عندما لا تلاحظ عليه أي تغيرات مع مرور الزمن.

س) ما أنواع الإتزان؟ وما الفرق بينها؟

الإتزان نوعان :

١) الإتزان الساكن Static Equilibrium

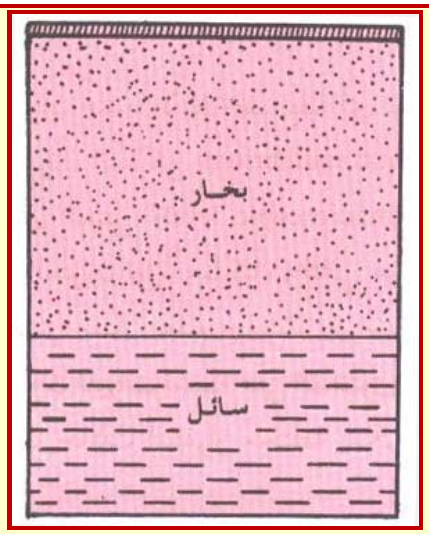
ويمتاز بعدم حدوث تغيرات سواء على المستوى العيني (macroscopic level) أو على المستوى الجزيئي (microscopic level).

٢) الإتزان الديناميكي Dynamic Equilibrium

ويمتاز بعدم حدوث تغيرات على المستوى العيني للنظام المتوازن ديناميكياً، ولكن يمتاز بحدوث تغيرات نشطة على المستوى الجزيئي.

مثال توضيحي للتوازن الديناميكي

في حالة نظام يتكون من ماء سائل عند ظروف معينة في إناء مغلق كما في الشكل (٢) :



شكل (٢) : حالة توازن ديناميكي لنظام يتكون من الماء السائل وبخار الماء يتساوى فيه معدلا التبخر والتكثف.

يمكن ملاحظة أن عدد جزيئات الماء في الحالة الغازية وفي الحالة السائلة ثابت لا يتغير بمرور الزمن وهذا يعني عدم حدوث تغيرات عينية على النظام.
إلا أنه يلاحظ استمرارية حدوث تغير جزيئي في النظام هو عبارة عن استمرارية ترك جزيئات الماء للحالة السائلة الى الحالة الغازية (تبخر) وتركها للحالة الغازية الى الحالة السائلة (تكثف) وذلك بمعدلين متساويين مما يحافظ على عدم حدوث التغير العيني ولذلك فإن هذا النظام وما شابهه يمثل حالة توازن ديناميكي.

ملحوظة

الإتزانات الكيميائية هي توازنات ديناميكية.

التفاعلات الكيميائية وأنواعها

يهتم الكيميائيون بدراسة العديد من التفاعلات الكيميائية التي تخدم كثيراً من مجالات التطبيق وبخاصة الصناعية، ويحدث التفاعل الكيميائي بين المواد التي تخلط مع بعضها (المواد المتفاعلة) وعند توافر ظروف معينة تختفي هذه المواد، وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة.

وتقسم التفاعلات الكيميائية – حسب اتجاه التفاعل – الى قسمين، وهما :

أ) تفاعلات غير انعكاسية (غير عكسية) (ذات اتجاه واحد ⟶)

ب) تفاعلات انعكاسية (عكسية) (ذات اتجاهين ⟷).

التفاعلات غير العكسية والتفاعلات العكسية
Irreversible and Reversible Reactions

أ) التفاعلات غير العكسية
Irreversible Reactions

التفاعل غير العكسي هو تفاعل يحدث في اتجاه واحد فقط وهو اتجاه المواد الناتجة، حيث تتفاعل فيه المواد المتفاعلة كلياً عند ظروف معينة حيث تختفي هذه المواد وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة حيث لا يكون لهذه المواد الناتجة – وعند ظروف التفاعل – القدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل) لتكون المواد الأصلية (المواد المتفاعلة). ويرمز لهذه التفاعلات بسهم ذي اتجاه واحد (⟶)، يشير رأسه الى المواد الناتجة.

أمثلة للتفاعلات غير العكسية

1.....$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

2.....$HCl(L) + Na_2CO_3(s) \longrightarrow NaCl(s) + H_2O(L) + CO_2(g)$

3.....$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$

4.....$NaOH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(L)$

ومن الأمثلة الأخرى للتفاعلات غير العكسية :

- **احتراق الهيدروكربونات في جو من الأكسجين**

تفاعل احتراق الهيدروكربونات (المركبات المكونة فقط من كربون وهيدروجين) في جو من الأكسجين هو من أمثلة التفاعلات غير العكسية ، ومثاله تفاعل احتراق غاز الميثان:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

وفي هذه الحالة سوف يتفاعل الميثان CH_4 كلياً، وفي نفس الوقت لا يحدث تفاعل بين CO_2 و H_2O لإنتاج المواد المتفاعلة.

- **تفاعل الهيدروجين مع الفلور (F_2) أو الكلور (Cl_2):**

يمتاز تفاعل الهيدروجين مع الفلور أو الكلور بأنه عنيف وشديد، وفي حالة استخدام تراكيز متساوية من الهيدروجين والهالوجين (F_2, Cl_2) (مثلاً وضع مول واحد من غاز الهيدروجين ومول من غاز الفلور في إناء التفاعل) فإنه يحدث استهلاك تام للمواد المتفاعلة، أي حدوث تحول تام للمواد المتفاعلة الى مواد ناتجة بعد مرور الوقت الكافي لحدوث التفاعل :

$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$$

سوف نلاحظ أن مول من غاز الهيدروجين سوف يتفاعل كلياً مع مول من غاز الفلور وينتج عن التفاعل مولان من غاز فلوريد الهيدروجين (HF).

ونفس الشيء يقال عند تفاعل الهيدروجين مع الكلور :

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

والذي يحدث خلال هذا النوع من التفاعلات غير العكسية :

١) في البداية (قبل حدوث التفاعل) كان لدينا في إناء التفاعل المواد المتفاعلة فقط.
٢) مع مرور الزمن اختفت المواد المتفاعلة ولم يتبق في إناء التفاعل سوى المواد الناتجة.
وهذا يعني أن التفاعل حدث في اتجاه واحد فقط (نحو اليمين) ولهذا يسمى هذا التفاعل بالتفاعل غير العكسي.

ملحوظة :

التفاعل غير العكسي يمتاز بحدوث استهلاك تام لكامل تراكيز المواد المتفاعلة وتحويلها الى نواتج إذا خلطت بتراكيز مناسبة.
لكن يجب التنبيه الى أن معظم التفاعلات الكيميائية التي تصنف على أنها غير عكسية لا يحدث فيها ذلك بصورة تامة حتى لو كان ثابت التفكك لها عال، وما **صنفت الى أنها غير عكسية إلا بسبب تفاعل معظم المواد المتفاعلة،** ولا يتبقى منها (أي من المواد المتفاعلة) إلا كمية قليلة (ضئيلة جداً) يصعب تقديرها مقارنة بالتراكيز المستهلكة منها الى حد يمكن عنده إهمال هذه التراكيز واعتبار التفاعل تام الحدوث أي أن التفاعل غير عكسي ويمثل بسهم واحد $(\longrightarrow)$.

ب) التفاعلات العكسية
Reversible Reactions

التفاعلات العكسية وهي تلك التفاعلات التي تتم، حيث يكون للمواد الناتجة – عند ظروف التفاعل نفسها – المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل)، لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) مرة أخرى، أي أن التفاعل يسير في اتجاهين (أمامي وخلفي). ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسان متضادان $(\rightleftharpoons)$. **ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات الإنعكاسية (العكسية) :**

1.....$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

2.....$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

3.....$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3Fe(s) + 4H_2O$

4..... $CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$

5.....$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$

6.....$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

7.....$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$

8.....$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

9.....$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

10.....$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2(g)$

11.....$2H_2O(L) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$

12.....$CH_3COOH(L) + C_2H_5OH(L) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(L) + H_2O(L)$

فإذا أخذنا على سبيل الشرح بعض هذه التفاعلات :

١) طريقة هابر (Haber) لتصنيع غاز النشادر NH_3 (الأمونيا) :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

وهذا التفاعل العكسي مهم جداً من الناحية الصناعية حيث يستفاد من غاز الأمونيا لتحويله الى حمض النيتريك (HNO_3) ومن ثم نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) المستخدمة في تصنيع المفرقعات الخطيرة وكذلك مخصبات الأرض للزراعة.

يتفاعل غاز النيتروجين (N_2) مع غاز الهيدروجين (H_2) عند ظروف مناسبة – لتكوين غاز النشادر (NH_3). ويسمى هذا الإتجاه بالتفاعل الأمامي (Forward Reaction) طبقاً للمعادلة التالية :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

ولكن – وعند ظروف التفاعل نفسها – نجد أن النشادر المتكونة لديها القدرة على التفكك، لتعطي غازي النيتروجين والهيدروجين (المواد المتفاعلة) مرة أخرى، طبقاً للمعادلة :

$$2NH_3(g) \longrightarrow 3H_2(g) + N_2(g)$$

ويسمى هذا الإتجاه بالتفاعل الخلفي (Backward Reaction) ويقال حينئذ : أن هذا التفاعل تفاعل انعكاسي أو تفاعل عكسي (Reversible Reaction).

ويمكن كتابة المعادلة الكلية للتفاعل بين غازي النيتروجين والهيدروجين على الصورة التالية :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

والسهم المزدوج ($\rightleftarrows$) يدل على أنه يمكن قراءة المعادلة السابقة في أي من الإتجاهين : الإتجاه الأمامي أو الإتجاه الخلفي.

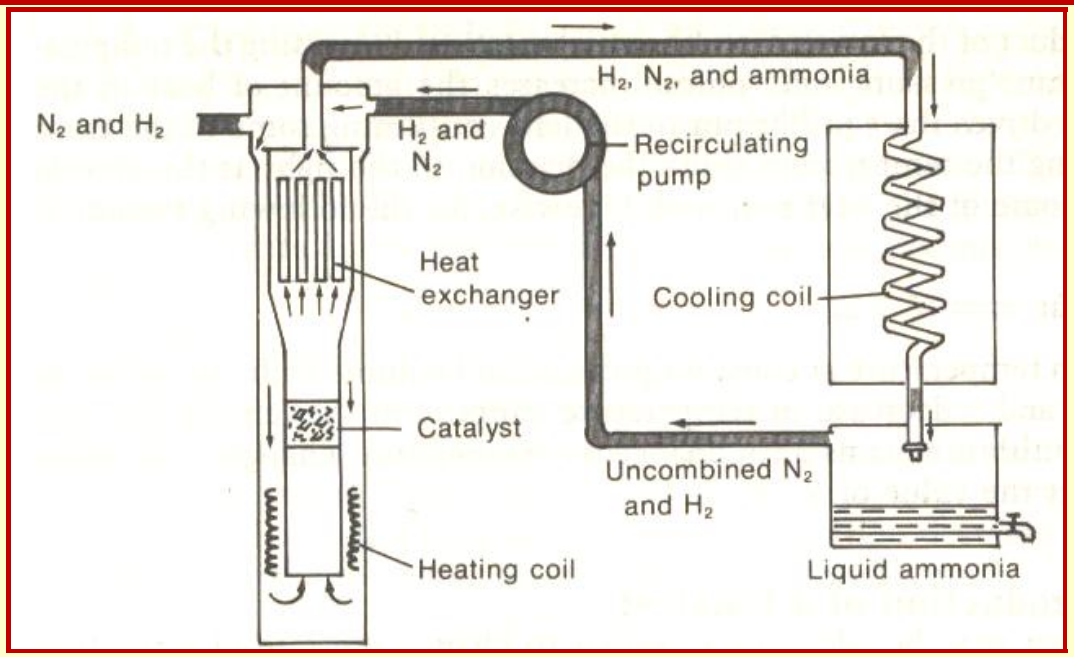


Fig. 3 : A simplified representation of the Haber process for synthesizing ammonia

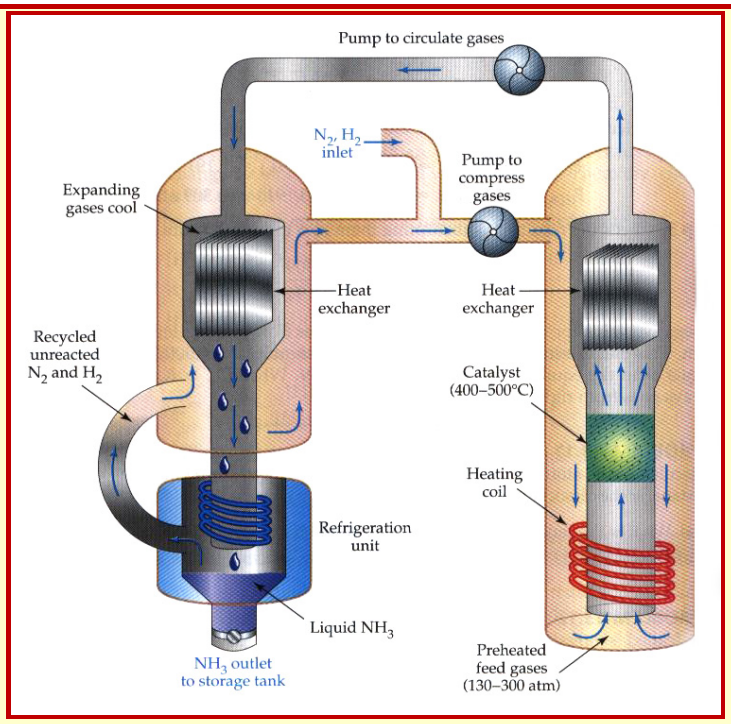


Fig. 4 : Representation of the Haber process for the industrial production of ammonia. A mixture of gaseous N_2 and H_2 at 130-300 atm pressure is passed over a catalyst at 400-500 °C, and ammonia is produced by the reaction $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. The NH_3 in the gaseous mixture of reactants and products is liquefied, and the unreacted N_2 and H_2 are recycled.

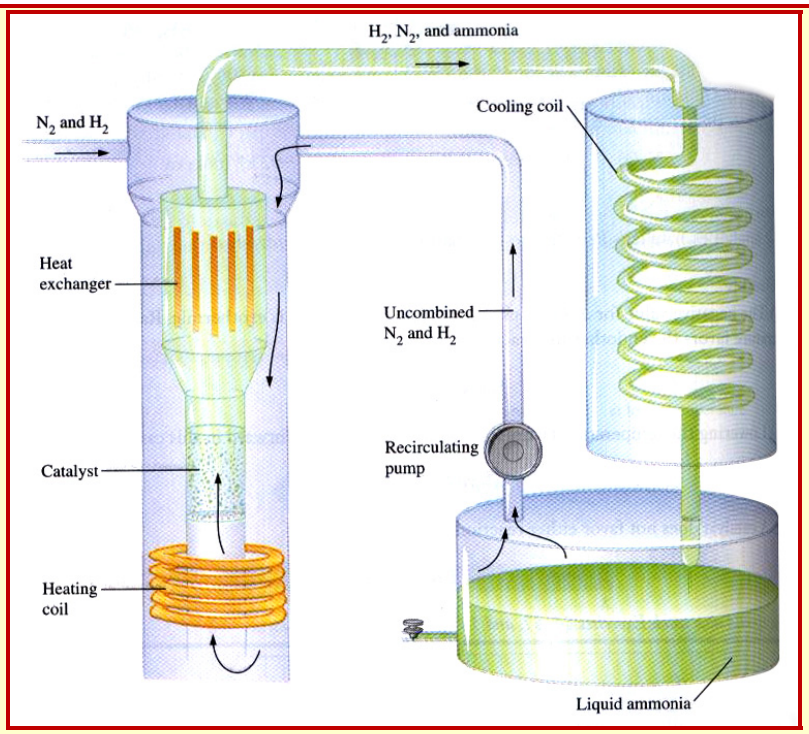


Fig. 5 : A simplified representation of the haber process synthesizing ammonia.

وعند الإتزان سيحتوي وسط التفاعل على كميات ثابتة من المواد المتفاعلة (N_2, H_2) والمواد الناتجة (NH_3).

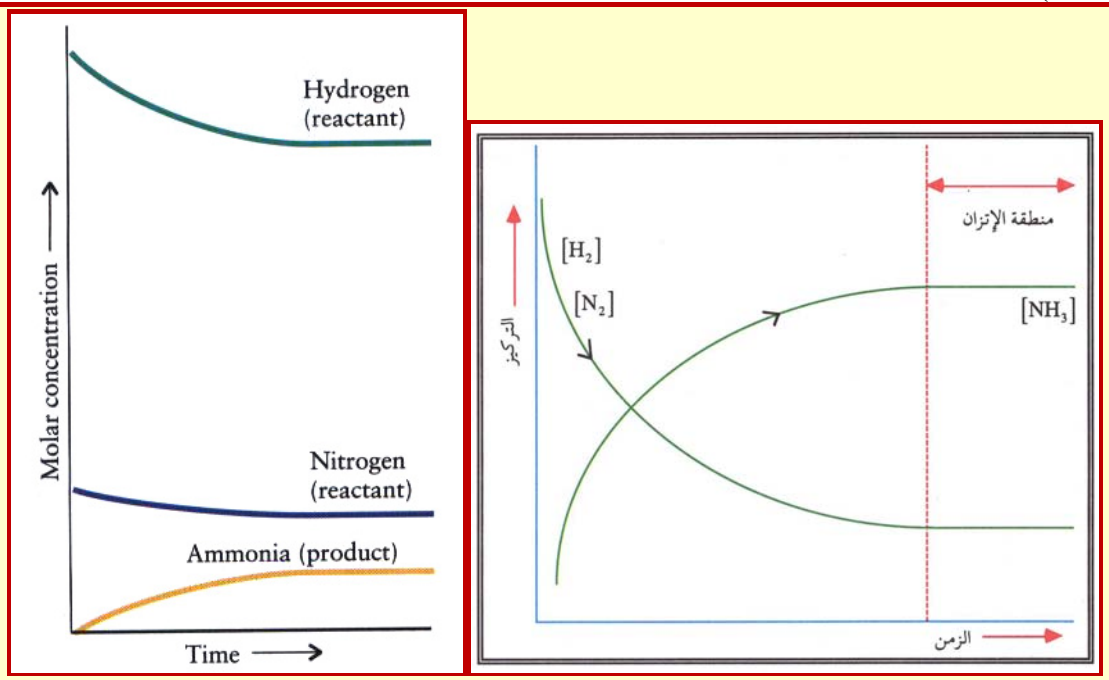
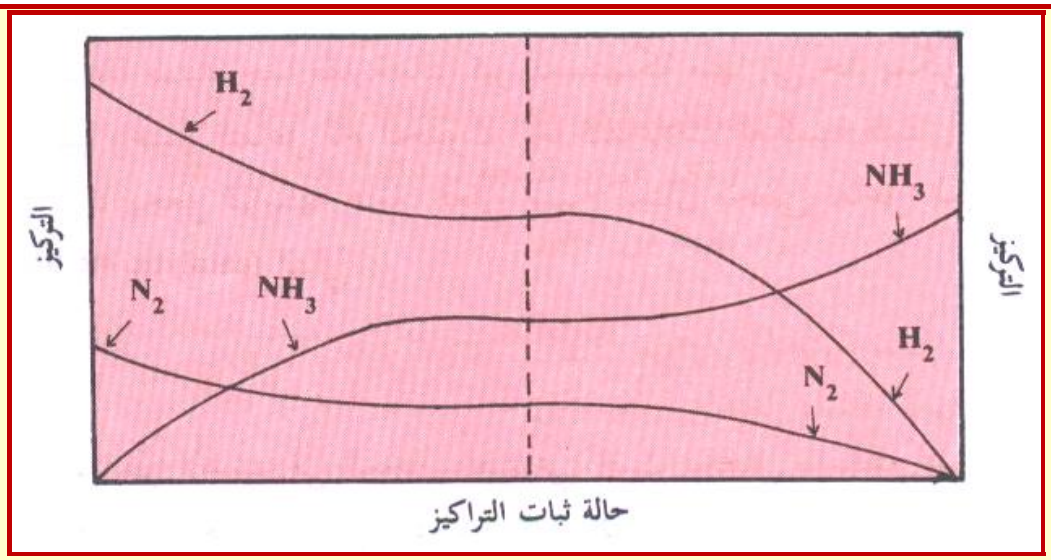


Fig. 6 : In the synthesis of ammonia, the molar concentrations of N_2, H_2, and NH_3 change with time until there is no further net change and the concentrations settle into values corresponding to a mixture in which all three substances are present.



شكل (٧) : يوضح حدوث ثبات تراكيز جميع مواد تفاعل تكوين النشادر العكسي عند قيم معينة سواء كانت المواد الإبتدائية هي (N_2), (H_2) كما في يسار الشكل أو (NH_3) كما في يمين الشكل.

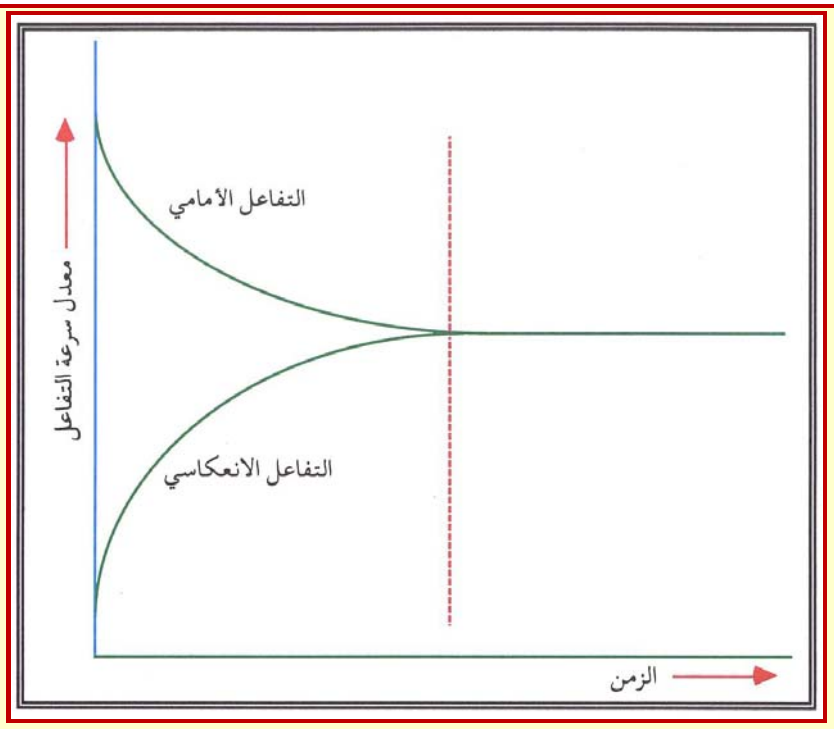
ويمكن توضيح ما حدث في التفاعل السابق على النحو التالي:

١) عند خلط غازي النيتروجين والهيدروجين – عند ظروف قياسية – بهدف تفاعلهما وتكوين غاز النشادر، حيث تكون تركيزات كل من النيتروجين والهيدروجين – في البداية – تكون أكبر ما يمكن، فإن سرعة تفاعلهما تكون أكبر ما يمكن (سرعة التفاعل الأمامي)

٢) مع مرور الوقت تتناقص تركيزات كل من النيتروجين والهيدروجين، وتتناقص أيضاً سرعة تفاعلهما، وفي الوقت نفسه تتكون النشادر ويزداد تركيزها.

٣) عند ظروف التفاعل نفسها تتفكك النشادر (الناتجة) لتكون النيتروجين والهيدروجين (المواد المتفاعلة)، ويسمى هذا بالتفاعل الخلفي، ونتيجة زيادة تكون النشادر يزداد تركيزها وبالتالي تزداد سرعة التفاعل الخلفي.

٤) وهكذا فإن سرعة التفاعل الأمامي (اتجاه تكوين النشادر) تتناقص، بينما تزداد سرعة التفاعل الخلفي (اتجاه تفكك النشادر المتكونة) وهكذا حتى تصل الى لحظة معينة تتساوى عندها سرعتا التفاعل الأمامي والخلفي، وتسمى هذه الحالة من التفاعل "حالة الإتزان الكيميائي" وهي حالة ديناميكية (نشطة) وليست أستاتيكية (ساكنة) وعندها يسير التفاعل في الإتجاهين (الأمامي والخلفي) بالمقدرة والسرعة نفسها (أي أن معدل التكوين يساوي معدل التفكك).



شكل (٨) : منحنى معدل سرعة المتفاعلات والنواتج $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

والمنطقة ما بعد الخط المتقطع بالشكل (٨) تمثل منطقة الإتزان الكيميائي حيث يكون فيها تركيز المتفاعلات والنواتج ثابتة مع الزمن.

وفي الشكل (٨) يتبين أن سرعة المتفاعلات يقل تدريجياً مع الزمن حتى يتوقف تماماً وعندها يصبح تركيز الناتج الأمونيا عالياً فيبدأ معدل تفكيكها يزداد وهكذا يستمر التفاعلان معاً في وقت واحد أحدهما في الزيادة والآخر في التناقص حتى يتساوى معدل سرعة التفاعل الأمامي مع معدل سرعة التفاعل الانعكاسي ويتبين ذلك عند بداية الخط المتقطع وهي نقطة الإتزان الكيميائي.

٢) التفاعل المتزن : $CaCO_3(s) \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} CaO(s) + CO_2(g)$

إذا أجري هذا التفاعل في إناء مفتوح يسمح بهروب ثاني أكسيد الكربون ينتج عنه تحويل كل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ الى أكسيد الكالسيوم CaO. وفي هذه الحالة يكتب التفاعل على الصورة التالية :

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

أما إذا كان إناء التفاعل مغلقاً فإن غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) المتكون يتفاعل مع أكسيد الكالسيوم (CaO) ليتحول الى $(CaCO_3)$ إذا كان ضغط ثاني أكسيد الكربون عالياً بما فيه الكفاية.

$$CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

وبالتالي فالتفاعلين السابقين (في حالة الإناء المغلق) عمليتين متعاكستين يمكن دمجهما في تفاعل واحد بسهمين متعاكسين :

$$CaCO_3(s) \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} CaO(s) + CO_2(g)$$

وهذا النظام الكيميائي يشبه النظام الفيزيائي الذي يتكون من الطور المكثف وبخاره (شكل ٢). ومثلما يصل السائل وبخاره لحالة الإتزان في الإناء المغلق، فهنالك قيم محددة من درجة الحرارة وضغط ثاني أكسيد الكربون تبقى عندها كربونات الكالسيوم، وأكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون الى الأبد. فإذا سخنت كربونات الكالسيوم النقية في إناء مغلق فإنها تبدأ في التحلل كما في التفاعل :

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

وبتراكم ثاني أكسيد الكربون مع مرور الزمن، يتزايد ضغطه، الأمر الذي يقود حالات لبدء التفاعل:

$$CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

بمعدل يمكن ملاحظته بتزايد هذا المعدل مع زيادة ضغط ثاني أكسيد الكربون، وفي نهاية المطاف يصبح معدل تفاعل التحلل مساوياً لمعدل التفاعل العكسي له، الأمر الذي يقود لأن يصبح ضغط ثاني أكسيد الكربون ثابتاً وبالتالي فإن النظام يكون قد وصل للإتزان.

٣) التفاعل المتزن : $Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3Fe(s) + 4H_2O(g)$

إذا مرر غاز الهيدروجين (H_2) على أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) لدرجة الاحمرار فإن الأخير (Fe_3O_4) يختزل الى الحديد (Fe) أما الهيدروجين فيتحد مع الأكسجين (O_2) مكوناً بخار الماء (H_2O) :

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \longrightarrow 3Fe(s) + 4H_2O(g)$$

ومن ناحية أخرى فإنه عند نفس درجة الحرارة يتفاعل بخار الماء مع مسحوق الحديد معطياً أكسيد الحديد المغناطيسي والهيدروجين، وهذا التفاعل يمكن توضيحه بنفس المعادلة السابقة إذا جعلنا المواد التي على اليمين الى اليسار :

$$3Fe(s) + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

ولتوضيح أن هذا التفاعل عكسي يستبدل في معادلة التفاعل علامة السهم بسهمين متضادين :

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3Fe(s) + 4H_2O(g)$$

وتمتاز التفاعلات العكسية بأنها لا تسير الى النهاية إذا لم تزح المواد الناتجة من وسط التفاعل، وحتى إذا أخذت المواد الداخلة في التفاعل بكميات متكافئة فإنها لا تمتص أبداً كلية لتكوين نواتج التفاعل.

٤) التفاعل المتزن : $CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$

عند وضع كمية من ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 **ذو اللون البني المحمر** مع أول أكسيد الكربون CO سوف نلاحظ أن لون NO_2 يزول تدريجياً ويتوقف تغير اللون عند حد معين، وهذا يدل على حدوث نقص في تركيز المواد المتفاعلة:

$$CO(g) + \underbrace{NO_2(g)}_{\text{بني محمر}} \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

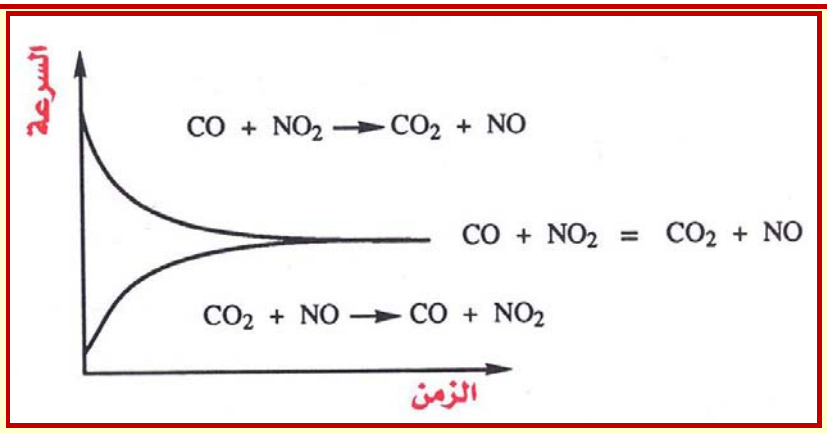
وعند وضع كمية من ثاني أكسيد الكربون CO_2 مع كمية من أكسيد النيتروجين (NO) سوف نلاحظ ظهور اللون البني المحمر تدريجياً (لون NO_2) ويتوقف عند حد معين، وهذا يدل على زيادة في تركيز المواد الناتجة :

$$NO(g) + CO_2(g) \longrightarrow \underbrace{NO_2(g)}_{\text{بني محمر}} + CO(g)$$

ونلاحظ أن التفاعل الأول عكس التفاعل الثاني.

ويستنتج من ذلك أن كلا التفاعلين السابقين يمكن حدوثهما كما يلي :

$$CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$$



شكل (٩)

٥) التفاعل المتزن : $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$

غاز الميثان (CH_4) ذو أهمية كبيرة في المجال الصناعي والذي يستخدم كوقود بدلاً من الغاز الطبيعي الذي يتكون بشكل أساسي من الميثان.

ويحصل على غاز الميثان CH_4 كما يلي :

$$CO(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{\text{catalyst}} CH_4(g) + H_2O(g)$$

والتفاعل العكسي لتفاعل تكوين الميثان هو:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$$

وهذا التفاعل هام في التحضير الصناعي للميثانول CH_3OH، والنشادر NH_3.

والتفاعلان السابقان يمثلان التفاعل العكسي التالي :

$$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$

٦، ٧) التفاعلات المتزنة :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftarrows 2HBr(g)$$

يمتاز تفاعل الهيدروجين مع البروم أو اليود بأنه بطيء نسبياً، وعند استخدام تراكيز متساوية من الهيدروجين والهالوجين (I_2, Br_2) فيلاحظ عدم حدوث استهلاك تام للمواد المتفاعلة، أي عدم حدوث تحول تام للمواد المتفاعلة الى مواد ناتجة بعد مرور الوقت الكافي لحدوث التفاعل:

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftarrows 2HBr\ (g)$$

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI\ (g)$$

وهذه تفاعلات عكسية حيث ينعكس التفاعل عبر تفكك بروميد الهيدروجين(HBr) الى بروم Br_2، وH_2 ، وتفكك يوديد الهيدروجين (HI) الى اليود والهيدروجين، ويعبر عن ذلك بوضع سهم معاكس لتتكون بروميد الهيدروجين أو يوديد الهيدروجين.

س) ما الذي وقف ضد استمرارية تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة؟

س) كيف يمكن أن تبقى تراكيز المواد الناتجة والمواد المتفاعلة ثابتة؟

أثبتت الدراسات الكيميائية أن السبب هو أن المواد الناتجة من التفاعل تمتاز بمقدرتها على التفاعل فيما بينها وإنتاج المواد المتفاعلة :

$$2HBr(g) \rightleftarrows H_2(g) + Br_2(g)$$

$$2HI(g) \rightleftarrows H_2(g) + Cl_2(g)$$

٨) التفاعل المتزن : $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$

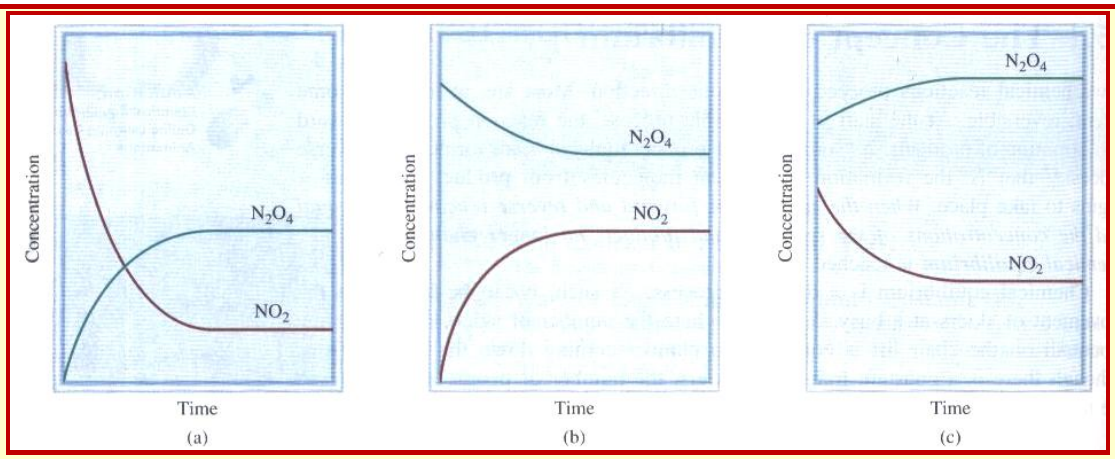


Fig. 10 : Change in the concentrations of NO_2 and N_2O_4 with time, in three situations.
(a) Initially only NO_2 is present.
b) Initially only N_2O_4 is present
(c) Initially a mixture of NO_2 and N_2O_4 is present. Note that even though equilibrium is reached in all cases, the equilibrium concentrations of NO_2 and N_2O_4 are not the same.

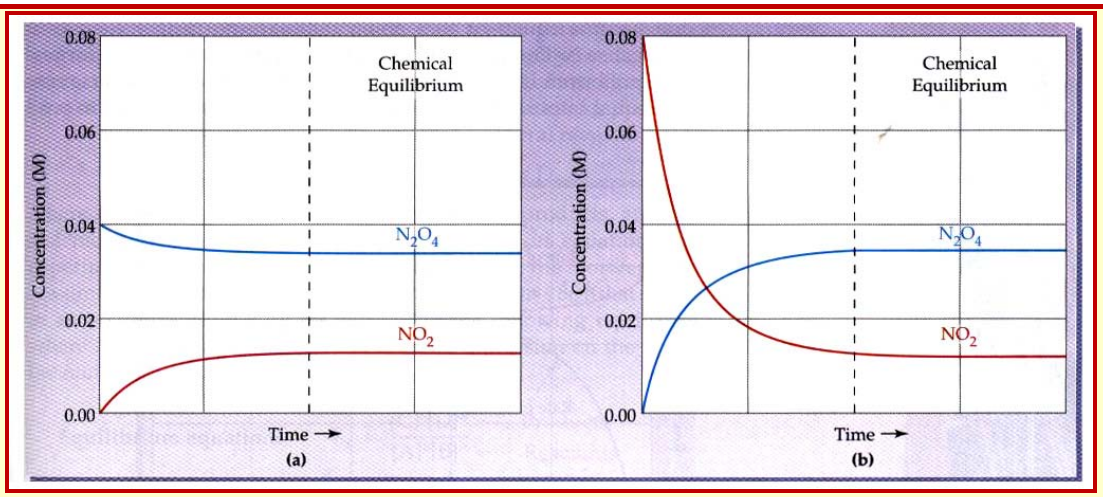


Fig. 11 : Change in the concentration of N_2O_4 and NO_2 with time in two experiments at 25 °C
a) Only N_2O_4 initially
b) only NO_2 is present initially.
In experiment (a), $[NO_2]$ increases as $[N_2O_4]$ decreases.
In experiment (b), $[N_2O_4]$ increases as $[NO_2]$ decreases.
In both experiments, a state of chemical equilibrium is reached when the concentrations level at constant values : $[N_2O_4] = 0.0337$ M; $[NO_2] = 0.0125$ M.

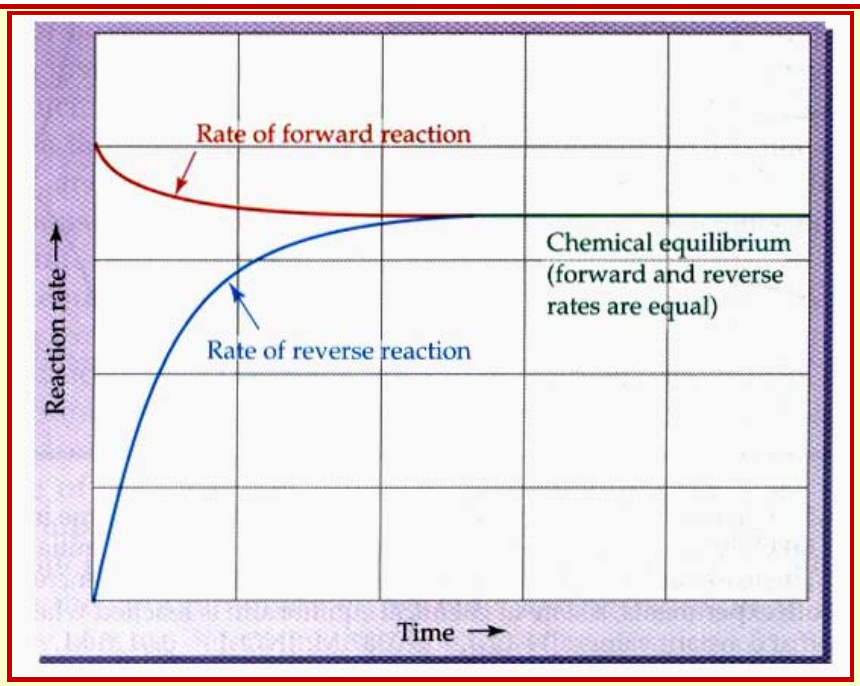


Fig. 12 : Rates of the forward and reverse reactions for the decomposition of N_2O_4 to NO_2. As N_2O_4 is consumed, the rate of the forward reaction decreases, as NO_2 is formed, the rate of the reverse reaction increases. When the two rates become equal, an equilibrium state is attained and there are no further changes in concentrations.

٩) التفاعل المتزن : $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

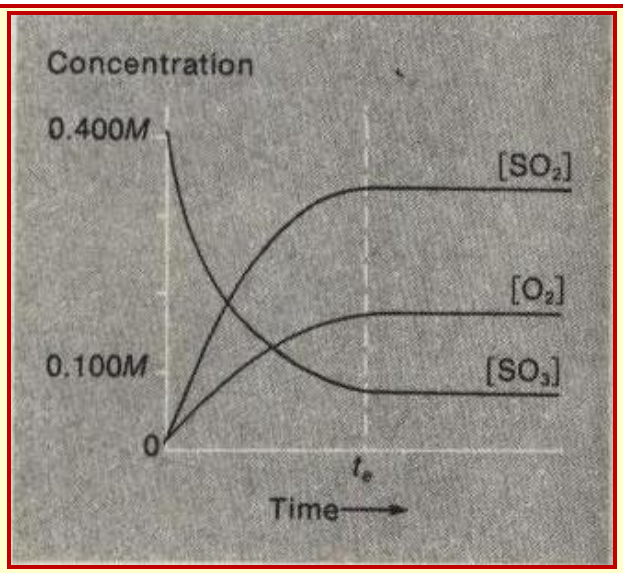


Fig. 13 : Establishment of equilibrium in the $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ system beginning with only SO_3. Greater changes in concentrations occur to establish equilibrium starting with SO_3 than starting with SO_2 and O_2. The equilibrium favors SO_2 and O_2

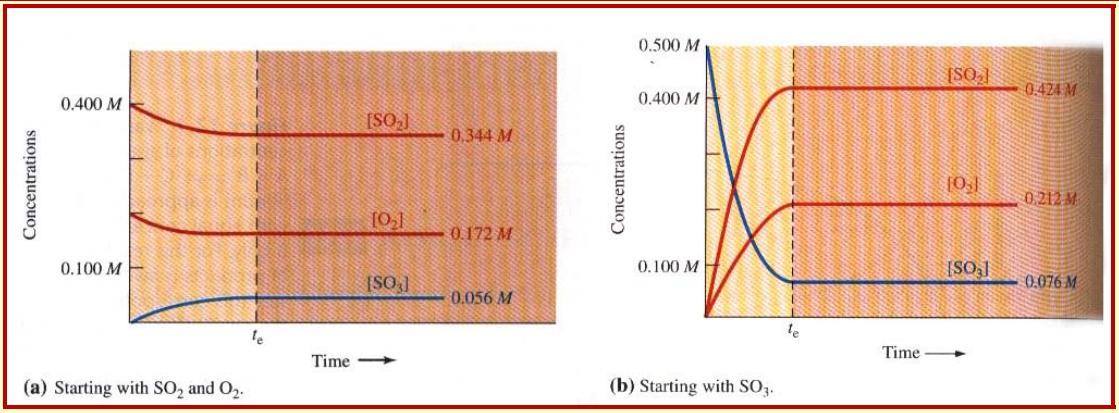


Fig. 14 : Establishment of equilibrium in the $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ system. (a) Beginning with stoichometric amounts of SO_2 and O_2 an no SO_3. (b) Beginning with only SO_3 and no SO_2 or O_2. Greater changes in concentrations occur to establish equilibrium when starting with SO_3 than when starting with SO_2 and O_2. The equilibrium favors SO_2 and O_2

ومن أمثلة الأوساط المتزنة طبيعياً ما يلي :

١) سائل $\rightleftharpoons$ وسط بخاري مشبع لهذا السائل.

سرعة تبخر السائل تساوي سرعة تكثف بخاره.

٢) راسب $\rightleftharpoons$ محلول مشبع لهذا الراسب

وفي هذه الحالة فإن سرعة ذوبان المادة يساوي سرعة ترسيبها من محلولها المشبع.

س) صف بالشرح والرسم ما يحدث لتراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في التفاعلات العكسية.

ج)

١) في البداية (قبل حدوث التفاعل) كان لدينا في إناء التفاعل المواد المتفاعلة فقط.

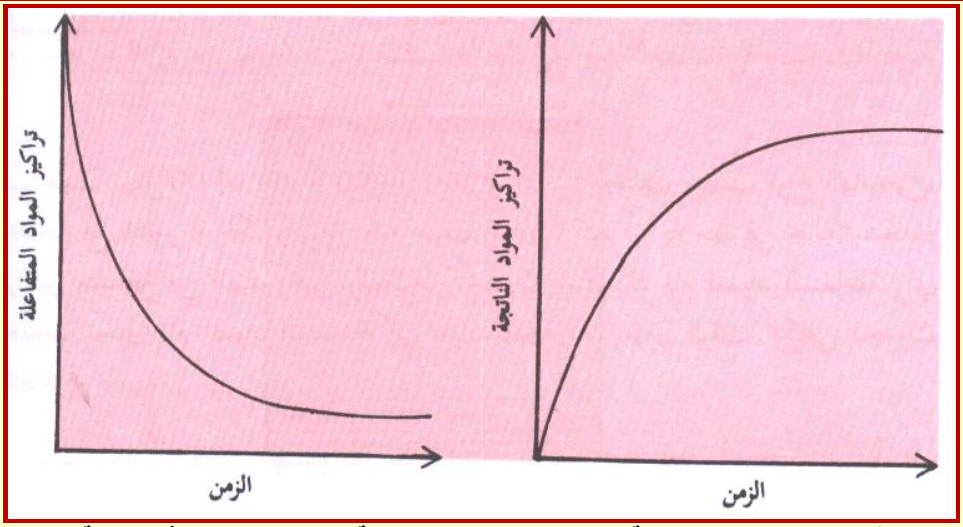
(قبل بدء التفاعل كانت تراكيز المواد المتفاعلة عند أعلى قيمة لها وتراكيز المواد الناتجة تساوي صفراً).

٢) عند بدء التفاعل ومع مرور الزمن يختفي جزء من المواد المتفاعلة (تقل تراكيز المواد المتفاعلة)، ويكون اختفاء المواد المتفاعلة سريعاً في البداية ثم ينقص تدريجياً.

٣) يبدأ تراكيز المواد الناتجة في التزايد مع مرور الزمن.

٤) تتفاعل المواد الناتجة لتنتج المواد المتفاعلة، ويكون سرعة تفاعل المواد الناتجة بطيء في البداية ويزداد تدريجياً.

٥) بعد مرور فترة من الزمن يتوقف نقصان تركيز المتفاعلات ويتوقف تزايد النواتج، وتثبت تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ، وفي هذه الحالة نقول أن التفاعل وصل الى حالة الإتزان.



شكل (١٥) : تناقص تراكيز المواد المتفاعلة ثم ثباتها وتزايد المواد الناتجة ثم ثباتها بعد مرور فترة معينة من الزمن.

س) ما نوع الإتزان في التفاعلات العكسية؟

ج) **اتزان نشط** (اتزان ديناميكي Dynamic Equilibrium)، حيث أن التفاعل المتزن لا يتوقف عن التفاعل بل يستمر أي أن المواد المتفاعلة تتفاعل لتنتج المواد الناتجة وفي نفس الوقت تتفاعل المواد الناتجة لتنتج المواد المتفاعلة ويستمر ذلك مع مرور الزمن. ولكن هذه التغيرات لا نستطيع أن نشعر أو نحس بها بسبب تساوي سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي، أي إن سببه عكسية التفاعلات الكيميائية على المستوى الجزيئي.

س) عرف الإتزان النشط.

ج) هو استمرار التفاعلين العكسيين بالتفاعل بالسرعة نفسها.

مما سبق ذكره في التفاعلات العكسية، فإن ثبات تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ما كان ليحدث لولا أن سرعتي التفاعل للمواد الناتجة (لتكوين المواد المتفاعلة ⟵)، والمواد المتفاعلة (لتكوين المواد الناتجة ⟶) متساويتان، بمعنى أن سرعتي التفاعلين المباشر والمعاكس متساويتان، وتكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في حالة توازن كيميائي ديناميكي (نشط) ، ومن هنا ينشأ الإتزان الكيميائي.

أمثلة من الواقع توضح فكرة الإتزان النشط :

١) لو كان لدينا خزان ماء يفقد ماءً بمعدل (2 L/Sec) وفي المقابل هناك صنبور يزود الخزان نفسه بمعدل (2 L/Sec) . في هذه الحالة فإن منسوب الماء ثابت ويظهر لك أن الماء لا يحدث له تغير بينما في الواقع الماء في حالة تغير مستمر.

٢) إذا صعد شخص سلماً كهربياً، وكان هذا السلم يتحرك للأسفل وليس للأعلى فإن المشاهد للشخص يلاحظ أحد الحالات الثلاث :

أ) إذا كان سرعة صعود الشخص أكبر من سرعة نزول السلم، فإنه يظهر للمشاهد وكأنه يصعد للأعلى.

ب) إذا كانت سرعة صعود الشخص أقل من سرعة نزول السلم، فإنه يظهر للمشاهد وكأنه ينزل للأسفل.

ج) إذا كانت سرعة صعود الشخص تساوي سرعة نزول السلم، فإنه يظهر للمشاهد وكأنه ثابت في مكانه.

وفي الحالة الثالثة (ج) نقول إن الشخص والسلم في حالة اتزان، لأنهما يتحركان بنفس السرعة وفي اتجاهين متعاكسين.

مثال توضيحي لديناميكية التفاعل المتزن

لديك التفاعل المتزن التالي :

$$CaCO_3(s) \overset{\Delta}{\rightleftarrows} CaO(s) + CO_2(g)$$

والذي تستمر فيه كربونات الكالسيوم في التحول الى CaO، و CO_2 كما أن CO_2 و CaO يستمران في تكوين $CaCO_3$.

وليس من العسير إثبات ذلك بالتجربة كما يلي :

أ) تترك بعض كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ النقية لتتحلل عند درجة حرارة معينة، ثم يسمح لها بالوصول الى الإتزان مع أكسيد الكالسيوم CaO وضغط معين من ثاني أكسيد الكربون CO_2.

ب) يوصل هذا المفاعل مع إناء آخر يحتوي على نفس محتويات المفاعل الأول وعند نفس درجة الحرارة والضغط ولكن بعض CO_2 به قد ميز بالكربون المشع (^{14}C). هذه العملية لا تجعل الإتزان القائم بين CO_2 والمواد الصلبة يضطرب نسبة لأن الضغط ودرجة الحرارة يظلان ثابتين على الدوام.

ج) بعد فترة محددة يؤخذ جزء من المادة الصلبة ويفحص نشاطه الإشعاعي. ولقد وجد الإشعاع المميز للكربون المشع (^{14}C) في كربونات الكالسيوم الأمر الذي يعني أن بعض $^{14}CO_2$ قد تفاعل مع CaO ليكون $Ca^{14}CO_3$ على الرغم من أن المنظومة كانت على الدوام ثابتة عند الإتزان. عند حدوث ذلك فيجب أن يتحلل جزء من $CaCO_3$ الى CaO و CO_2 لكي يبقى ضغط CO_2 ثابتاً. إذاً على الرغم من أنه لم يحدث تغير صافي التكوين إلا أن التفاعلين المتعاكسين قد حدثا وأن ظروف الإتزان قد تواصلت ديناميكياً.

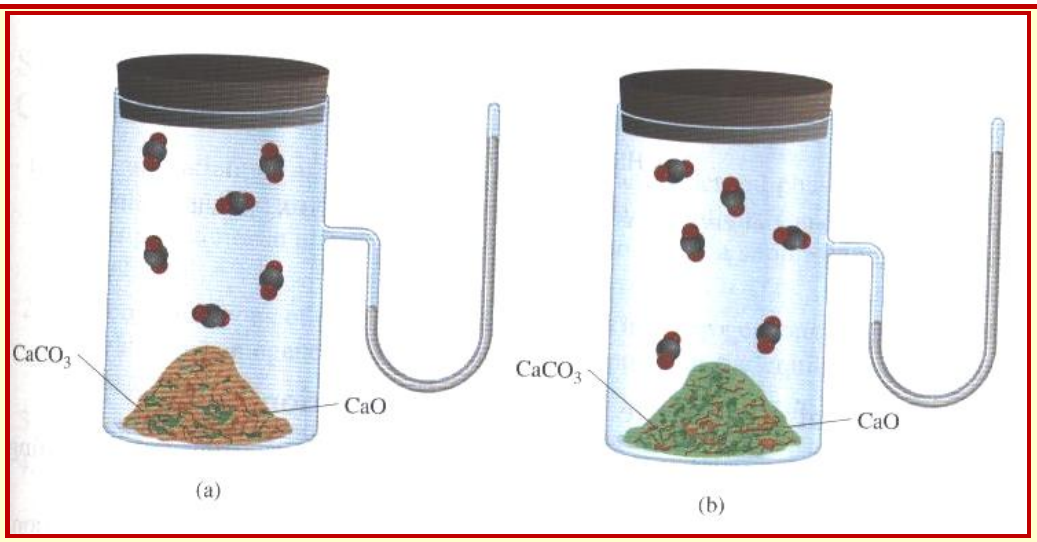


Fig. 16 : In (a) and (b) the equilibrium pressure of CO_2 is the same at the same temperature, despite the presence of different amounts of $CaCO_3$ (represented by orange color) and CaO (represented by green color).

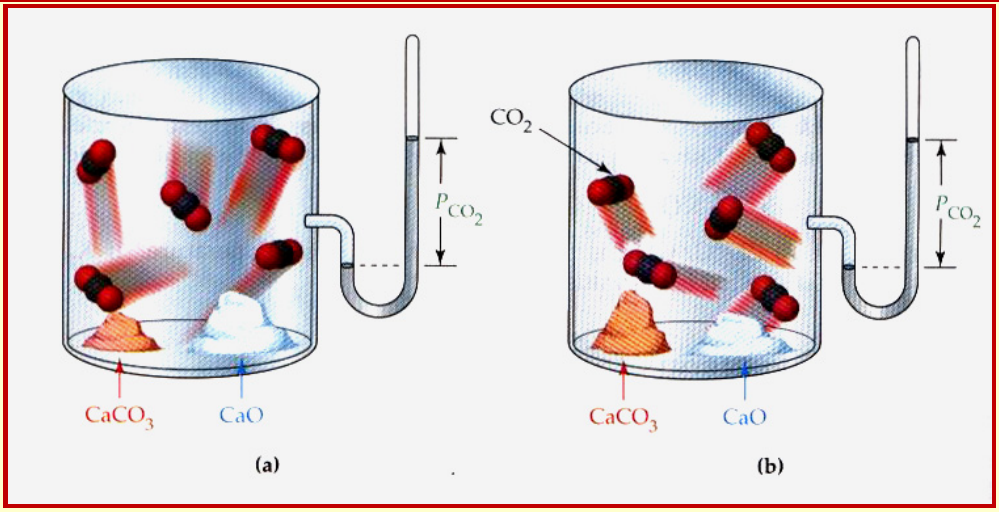


Fig. 17 : Thermal decomposition of calcium carbonate : $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

At the same temperature, the equilibrium pressure of CO_2 (measured with a closed-end manometer) is the same in (a) and (b), independent of how much solid $CaCO_3$ and CaO are present.

أهم خواص الإتزان الكيميائي

١) **النظام الكيميائي يتجه نحو حالة الإتزان تلقائياً**، بمعنى أنه يستمر بمعدل قد يكون كبيراً أو صغيراً، وأنه لا يبتعد عن حالة الإتزان تلقائياً ولكن بتأثير خارجي، مثل: تغير في الضغط أو درجة الحرارة. **وبمجرد ترك النظام الكيميائي لنفسه، يبدأ في العودة الى حالة اتزان كيميائي.** والسبب في سير كل النظم المعروفة الى حالة اتزان، هو الإختلاف في سرعة التفاعلات العكسية فيها، **وأن حالة الإتزان الكيميائي هي حالة تساوي سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي في النظام الكيميائي.**

٢) **حالة الإتزان الكيميائي يمكن الوصول إليها من الناحيتين**، أي ناحية المتفاعلات أو ناحية النواتج، ففي مثال التكسير الحراري لكربونات الكالسيوم. فإننا نجد عند كل درجة حرارة معينة كمية محددة من ثاني أكسيد الكربون في اتزان مع $CaCO_3(S)$, $CaO(S)$

٣) الإتزان الكيميائي ديناميكي (نشط) ومع ذلك فإن تركيز المواد ثابت لا يتغير مع مرور الزمن بسبب أن سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي وبالتالي فإن الخواص المنظورة والملموسة ثابتة.

ويجب أن نتذكر ما يلي عن ثابت الإتزان لتفاعل ما :

١) عند حساب ثابت الإتزان، يجب مراعاة استخدام قيم تركيزات المواد عند الإتزان.
٢) ثابت الإتزان يساوي مقداراً ثابتاً عند درجة الحرارة الثابتة ويتغير بتغيرها.
٣) قيمة ثابت الإتزان تدل على مدى سير التفاعل، فإذا كانت قيمة ثابت الإتزان كبيرة، فإن ذلك يعني أن التفاعل يسير الى درجة كبيرة، أي أن تركيزات المواد الناتجة عند الإتزان عالية، أما إذا كانت قيمته صغيرة، فإن ذلك يعني أن تركيزات المواد الناتجة – عند الإتزان – منخفضة.

س) ما الفروق التي يمكن ملاحظتها مما سبق بين التفاعل العكسي وغير العكسي؟

يمكن تلخيص أهم الفروق بين التفاعلين العكسي وغير العكسي بالجدول (١).

جدول (١) : أهم الفروق بين التفاعلات العكسية وغير العكسية

التفاعل غير العكسي	التفاعل العكسي
يحدث في اتجاه واحد $(\longrightarrow)$	يحدث في اتجاهين متعاكسين $(\rightleftharpoons)$
تتفاعل تقريباً المواد المتفاعلة كلياً	يتفاعل جزء من المواد المتفاعلة
المواد الناتجة لا تتفاعل مع بعضها البعض	المواد الناتجة تتفاعل مع بعضها لتعطي المواد المتفاعلة.

أقسام التفاعلات الإنعكاسية

أ) التفاعلات الإنعكاسية (المنعكسة) المتجانسة (الإتزانات الكيميائية المتجانسة)

التفاعلات المتزنة والتي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور (صنف) واحد تعرف باسم التفاعلات المتجانسة. ويقصد بالصنف أو الطور هنا الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة (S)، سائلة (L)، غازية(g)).

أمثلة للتفاعلات المتزنة المتجانسة ما يلي :

$$1.....H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

$$2.....N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$3.....PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$$4.....N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

$$5.....CH_3COH(L) + C_2H_5OH(L) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(L) + H_2O(L)$$

فالمواد المتفاعلة والناتجة في التفاعلات (1 - 4) في الحالة الغازية. بينما هي في الحالة السائلة في التفاعل (5).

ب) التفاعلات الإنعكاسية (العكسية) غير المتجانسة
(الإتزانات الكيميائية غير المتجانسة)

التفاعلات المتزنة والتي تختلف فيها أطوار (أصناف) المواد المتفاعلة والمواد الناتجة (أي تختلف عن بعضها في حالاتها الفيزيائية) تسمى بالإتزانات غير المتجانسة.

أمثلة للإتزانات الكيميائية غير المتجانسة ما يلي:

1.....$CaCO_3(s) \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} CaO(s) + CO_2(g)$

2.....$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$

2.....$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$

3.....$H_2O(L) \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} H_2O(g)$

4.....$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

5.....$C(s) + H_2O(L) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$

ج) الإتزان في المحاليل الإليكتروليتية

ويشمل هذا النوع تأين الأحماض والقواعد والتفاعلات الأيونية ومن أمثلتها :

1.....$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$

2.....$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

قانون فعل الكتلة والإتزان الكيميائي
The Law of Mass Action and Chemical Equilibrium

وجد بالتجربة أن كل تفاعل مستقل، تكون له حالة الإتزان النوعية الخاصة به، والتي توجد في علاقة محددة بين تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة.

ولتوضيح هذه العلاقة فإننا سنأخذ ثلاثة أمثلة توضح ذلك :

١) التفاعل بين الهيدروجين واليود

قام العالمان تيلور وكريست (Taylor and Crist) في عام (١٩٤١م) بعدة تجارب مهمة للتفاعل التالي :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

وابتدءا التفاعل بتراكيز مختلفة للمتفاعلات والنواتج، وذلك بتغيير الضغط الجزئي (Partial Pressure) لكل من المواد المتفاعلة (والموجودة في الحالة الغازية). وقد تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول (٢) بعد الوصول الى حالة الإتزان عند درجة حرارة (698.6 K).

جدول (٢)

التجربة	الضغط الجزئي عند نقطة الإتزان (جو) (atm)		
	$P_{H_2(g)}$	$P_{I_2(g)}$	$P_{HI(g)}$
1	0.16450	0.09783	**0.9447**
2	0.25830	0.04229	**0.7763**
3	0.12740	0.13390	**0.9658**
4	0.10340	0.17940	**1.0129**
5	0.02703	0.02745	**0.2024**
6	**0.06443**	**0.06540**	**0.4821**

وعند أخذ مقسوم تركيز الناتج – عند نقطة الإتزان – على حاصل ضرب تركيز كل من المواد المتفاعلة – عند نقطة الإتزان – فإننا نجد أن ناتج القسمة $\left(\frac{[HI(g)]}{[H_2(g)][I_2(g)]}\right)$ هو مقدار غير ثابت كما يتضح من الجدول (٣) :

جدول (٣)

التجربة	$\left(\frac{[HI(g)]}{[H_2(g)].[I_2(g)]}\right)$
1	**58.70**
2	**71.07**
3	**56.62**
4	**54.60**
5	**272.79**
6	**144.41**

ولكن عند قسمة مربع تركيز الناتج (عند نقطة الإتزان) على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة (عند نقطة الإتزان)، فإننا نجد أن ناتج القسمة $\left(\frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}\right)$ هو مقدار ثابت، كما هو واضح من الجدول(٤) :

جدول (٤)

التجربة	$\left(\frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}\right)$
1	**55.46**
2	**55.17**
3	**54.67**
4	**55.31**
5	**55.21**
6	**55.16**
المتوسط	**55.16**

وعلى ذلك فإن معادلة ثابت الإتزان تكتب على النحو التالي :

$$K = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} = 55.16$$

وقيمة ثابت الإتزان (55.16) هي متوسط النتائج التجريبية عند درجة حرارة 698.6 K

ومن الملاحظ أن تركيز كل من المتفاعلات والنواتج – عند حالة الإتزان – في معادلة ثابت الإتزان قد رفع الى أس يساوي معامل المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل الموزون. وتسمى تركيزات المواد عند حالة الإتزان بالتركيزات المتزنة.

٢) التفاعل المتزن بين الكلور (Cl_2) وأول أكسيد الكربون (CO)

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows COCl_2(g)$$

والجدول (٥) يوضح النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لعدة تجارب متوالية أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها ولكنها تختلف في التركيزات الإبتدائية لـ Cl_2, CO :

جدول (٥)

التجربة	التركيزات بوحدة مول /لتر			$\frac{[COCl_2]}{[CO].[Cl_2]}$
	[CO]	$[Cl_2]$	$[COCl_2]$	
1	1.21	0.21	0.79	**0.321**
2	1.00	1.00	3.10	**0.322**
3	0.43	0.43	0.57	**0.324**
4	0.66	1.66	3.34	**0.328**
المتوسط				**0.324**

وعلى الرغم من أن التركيزات المتزنة تتغير من تجربة الى أخرى، إلا أنه يوجد علاقة وحيدة تصلح لجميع التجارب، وهي قسمة تركيز ($COCl_2$) على حاصل ضرب تركيز (CO) و (Cl_2) فإن العدد (0.32) هو الذي ينتج في كل مرة ويكون هذا العدد مميزاً لهذا التفاعل، وهو ثابت الإتزان لهذا التفاعل. وهو يختلف فقط مع تغيرات الحرارة.

وأينما وجد (CO) و (Cl_2) و ($COCl_2$) معاً في حالة اتزان، فإن التركيزات لهذه المواد يجب أن تكون ذات قيم تفي بالشرط التالي :

$$\frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = 0.324 \text{ litre mol}^{-1}$$

٣) التفاعل المتزن بين غازي NO_2 , N_2O_4 :

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

والجدول (٦) يوضح النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لعدة تجارب متوالية أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها (25 °C) ولكنها تختلف في التركيزات الإبتدائية لـ N_2O_4 , NO_2 :

جدول (٦)

معلومات عن التركيز عند 25 °C للتفاعل : $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$

رقم التجربة	التركيز الإبتدائي		التركيز عند الإتزان		تعبير ثابت الإتزان
	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
1	0.0400	0.0000	0.0337	0.0125	**4.64×10^{-3}**
2	0.0000	0.0800	0.0337	0.0125	**4.64×10^{-3}**
3	0.0600	0.0000	0.0522	0.0156	**4.66×10^{-3}**
4	0.0000	0.0600	0.0246	0.0107	**4.65×10^{-3}**
5	**0.0200**	**0.0600**	**0.0429**	**0.0141**	**4.63×10^{-3}**

٤) التفاعل المتزن بين غاز ي النيتروجين والهيدروجين

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

والجدول (٧) يوضح النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لعدة تجارب متوالية أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها ولكنها تختلف في التركيزات الإبتدائية لـ N_2 و H_2:

جدول (٧)

$[H_2]$	$[N_2]$	$[NH_3]$	$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
1.150	0.750	1.23×10^{-2}	**5.98×10^{-2}**
0.500	1.00	8.66×10^{-2}	**6.00×10^{-2}**
1.35	1.15	4.12×10^{-1}	**6.00×10^{-2}**
2.43	1.85	1.27	**6.08×10^{-2}**
1.47	0.750	3.76×10^{-1}	**5.93×10^{-2}**
المتوسط			**6.00×10^{-2}**

وفي التفاعلات التي تتضمن غازات، تكون الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل متناسبة مع تركيزاتها المولارية. لذلك، يمكن كتابة تعبير ثابت الإتزان لهذه التفاعلات باستعمال الضغوط الجزئية بدلاً من التراكيز.

فمثلاً يمكن التعبير عن شرط الإتزان للتفاعل بين النيتروجين $N_2(g)$ والهيدروجين $H_2(g)$.

$$K_p = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2) \times P^3(H_2)}$$

والرمز K_p يستعمل ليدل على ثوابت الإتزان المشتقة من الضغوط الجزئية، و K_c لتدل على ثوابت الإتزان عن وجود التركيزات المولارية في تعبير فعل الكتلة. وعموماً فإن (K_p, K_c) ليسا متساويين عددياً إلا في حالة التفاعل المتجانس الغازي الذي عدد مولات المتفاعلات الغازية يساوي عدد النواتج الغازية $(n_P = n_R)$.

والتعبير السابق لثابت الإتزان يعرف بتعبير فعل الكتلة كما سنأخذ لا حقاً.

وقد كتب تعبير فعل الكتلة بالتركيزات (أو الضغوط الجزئية) للنواتج في البسط وللمواد المتفاعلة في المقام. **ولما كان هذا الكسر مساوياً لمقدار ثابت عند الإتزان، فإن مقلوبه أيضاً يجب أن يكون مقداراً ثابتاً. وبذلك :**

$$Kp = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2) \times P^3(H_2)} \quad , \qquad Kc = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \times [H_2]^3}$$

$$Kp' = \frac{1}{Kp} = \frac{P(N_2) \times P^3(H_2)}{P^2(NH_3)} \quad , \qquad Kc' = \frac{1}{Kc} = \frac{[N_2] \times [H_2]^3}{[NH_3]^2}$$

ويعتبر كلا الوصفين لحالة الإتزان صحيحاً. إلا أن الكيميائيين قد اختاروا، بشكل مطلق (اعتباطي، عشوائي) الى حد ما، أن يكتب تعبير الإتزان، دائماً، بحيث تظهر التركيزات أو الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة في المقام. وذلك يسمح لنا بجدولة (تبويب) ثوابت الإتزان دون أن يبين (يصرح) شكل تعبير فعل الكتلة.

أدت حالة الإتزان للتفاعل الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة الى أول قانون تقريبي عرف فيما بعد (١٨٦٦ – ١٨٦٧م) بقانون فعل الكتلة وقد أكتشف بواسطة العالمين النرويجين كاتو ماكسيميليان جولدبيرغ (Cato Mximilian Guldberg) وبيتر واج (Peter Waage) عام ١٨٥٤م .

نص قانون فعل الكتلة

هناك نصوص متعددة لهذا القانون كلها تقود لنفس المدلول ومنها :

- "معدل التفاعل الكيميائي يتناسب مع الكتلة النشطة للمواد المتفاعلة".
- "عند ثبوت درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع الكتلة الفعالة من المواد المتفاعلة وهذه الكتل الفعالة تتناسب طردياً مع التركيز".
- "النسبة بين حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة عند الإتزان كل منها مرفوع لأس يساوي عدد مولاته في المعادلة الكيميائية، وحاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة عند الإتزان كل منها مرفوع لأس يساوي عدد مولاته في المعادلة الكيميائية".

وهذه النسبة تساوي مقداراً ثابتاً لنفس التفاعل ولا تتغير بتغير الظروف عدا ظرف درجة الحرارة.

وهذه النسبة تسمى بتعبير فعل الكتلة (Mass Action Expression)

س) بماذا عرف الثابت K؟

عرف باسم ثابت الإتزان الكيميائي (Equilibrium Constant) ويرمز له بالرمز K_{eq} أو اختصاراً K **(عند استخدام التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة والناتجة في معادلة الإتزان فإن ثابت الإتزان يرمز له بالرمز K_c أما عند استخدام الضغوط الجزئية فيرمز له بالرمز K_P)**، حيث أن K للتفاعل المتزن:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

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

وهو عبارة عن النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي، وثابت سرعة التفاعل الخلفي.

$$K = \frac{k_f}{k_b}$$

أو هو حاصل ضرب تركيزات المواد الناتجة عند الإتزان مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها، مقسوماً على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة عند الإتزان مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها. **وثابت الإتزان كمية يجب أن تحسب من نتائج تجريبية.**

الاشتقاق الكيناتيكي لقانون الإتزان الكيميائي
Kinetic Derivation of the Law of Chemical Equilibrium

لدينا التفاعل المتزن التالي:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

وبافتراض أن سرعة التفاعل المباشر هي (Rate (f) وسرعة التفاعل المعاكس هي (Rate (r) حيث أن :

$$Rate(f) \alpha [A]^a . [B]^b \Rightarrow Rate(f) = K_f [A]^a . [B]^b$$

$$Rate(r) \alpha [C]^c . [D]^d \Rightarrow Rate(r) = Kr [C]^c . [D]^d$$

حيث K_f : ثابت سرعة التفاعل المباشر، K_r : ثابت سرعة التفاعل المعاكس.

وعند الإتزان تكون سرعتا التفاعلين (المباشر والمعاكس) متساويتين :

Rate (f) = Rate (r)

$$K_f[A]^a.[B]^b = Kr[C]^c.[D]^d \qquad (\%[A]^a.[B]^b\ ,\ Kr)$$

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

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

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

الإتزان الكيميائي والحركية الكيميائية
CHEMICAL EQUILIBRIUM AND CHEMICAL KINETICS

بعض التفاعلات تمر في خطوة واحدة والبعض الآخر يمر في أكثر من خطوة.

التفاعل الأولي هو التفاعل الذي تكون خطواته واحدة، بينما **التفاعل المعقد** له أكثر من خطوة.

مثال للتفاعل المعقد :

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \quad .....(1)$$

$$cC + dD \rightleftarrows eE + fF \quad .....(2)$$

$$aA + bB \rightleftarrows eE + fF \quad .....(3)$$

$$K_1 = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

$$K_2 = \frac{[E]^e.[F]^f}{[C]^c.[D]^d}$$

$$K_3 = K_1 \times K_2 = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} \times \frac{[E]^e.[F]^f}{[C]^c.[D]^d} = \frac{[E]^e.[F]^f}{[A]^a.[B]^b}$$

مثال (١)

استنتج قانون الإتزان للتفاعل التالي من قانون سرعة التفاعل :

$$2A + B \rightleftarrows A_2B$$

علماً بأن التفاعل يمر بخطوتين وهما :

1) $2A \rightleftarrows A_2$

2) $A_2 + B \rightleftarrows A_2B$

الحل

نوجد قانون الإتزان للخطوة الأولى ($2A \rightleftarrows A_2$) كما يلي :

سرعة التفاعل الأمامي : $R_f = k_f [A]^2$

سرعة التفاعل العكسي $R_r = k_r [A_2]$

وعند الإتزان فإن سرعة التفاعل الأمامي (R_f) تساوي سرعة التفاعل العكسي (R_r)

$$k_f [A]^2 = k_r [A_2]$$

$$K_1 = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[A_2]}{[A]^2}$$

ثانياً / نوجد قانون ثابت الإتزان للخطوة الثانية من التفاعل $\left(A_2 + B \rightleftarrows A_2B\right)$

سرعة التفاعل الأمامي : $R_f = k_f [A_2] \times [B]$

سرعة التفاعل العكسي : $R_r = k_r [A_2B]$

وعند الإتزان فإن سرعة التفاعل الأمامي (R_f) = سرعة التفاعل العكسي (R_r)

$$k_f [A_2] \times [B] = k_r [A_2B]$$

$$K_2 = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[A_2B]}{[A_2] \times [B]}$$

وحاصل جمع التفاعلين (1, 2) يعطي التفاعل المطلوب :

$$2A \rightleftarrows \cancel{A_2}$$

$$\cancel{A_2} + B \rightleftarrows A_2B$$

$$2A + B \rightleftarrows A_2B$$

وبالتالي فإن ثابت الإتزان للتفاعل الكلي هو :

$$K = k_1 \times k_2$$

$$K = \frac{[A_2]}{[A]^2} \times \frac{[A_2B]}{[A_2] \times [B]}$$

$$K = \frac{[A_2B]}{[A]^2 \times [B]}$$

طرق التعبير عن ثابت الإتزان (الإتزان) الكيميائي
Methods of Expressing the Chemical Equilibrium Constant

ثابت الإتزان هو مقدار ثابت يعبر عن حالة الإتزان التي تصل إليها مجموعة من المواد الكيميائية المتفاعلة عكسياً عندما تكون سرعتا التفاعلين العكسيين متساوية. وقيمة ثابت الإتزان ثابتة عند درجة حرارة معينة **ويتم الحصول عليه تجريبياً**. ومن قانون فعل الكتلة فإن هذا الثابت له قيمة هي عبارة عن كسر بسطه حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة ومقامه حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة، مرفوع تركيز كل مادة منها الى أس يساوي معامله في المعادلة الموزونة.

والتفاعلات التي تكون تامة (غير عكسية) والتي تمثل بسهم واحد الى الأمام، لا يكتب لها قانون ثابت اتزان.

العوامل المؤثرة على ثابت الإتزان :

١) طبيعة المواد الداخلة والناتجة من التفاعل ٢) درجة الحرارة.

ويعبر عن ثابت الإتزان K بعدة طرق منها :

١) ثابت الإتزان بدلالة التراكيز المولارية
Equilibrium Constant in Terms of Molar Concentrations

عند قياس تراكيز المواد المتوازنة بالمولارية فإن ثابت الإتزان K، يرمز له بالرمز (K_c) حيث أن الحرف التحتي (c) يدل على كلمة تركيز (concentration).

ويكتب ثابت الإتزان أحياناً بوحدات وأحياناً أخرى بدون وحدات، ويعتمد هذا على عدد المواد الناتجة وعدد المواد المتفاعلة فإذا كان عدد النواتج مساو لعدد المتفاعلات كان K_c بدون وحدة.

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

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

فإذا كان (a = b = c = d) متساوية فإن Kc بدون وحدات.

وإذا كان $(a = b = 1, c = d = 2)$ فإن : $K_c = \frac{(mol.L^{-1})^2 (mol.L^{-1})^2}{(mol.L^{-1}).(mol.L^{-1})} = (mol.L^{-1})^2$

مثال (٢)

بين لكل من التفاعلين التاليين فيما إذا كانت قيمة K_c ستكون ذات وحدة أو لا.

١) التفاعل الأول : $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$

٢) التفاعل الثاني : $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$

الحل

التفاعل الأول :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(mol.L^{-1})^2}{(mol.L^{-1})(mol.L^{-1})}$$

وبالتالي فإن K_c ليس لها وحدة.

التفاعل الثاني :

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3.[N_2]} = \frac{(mol.L^{-1})^2}{(mol.L^{-1})^3 (mol.L^{-1})} = mol^{-2}\ L^2$$

وبالتالي فإن K_c وحدتها $mol^{-2}\ L^2$

مثال (٣)

أكتب معادلة ثابت الإتزان (K_c) للتفاعلات التالية :

أ) $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows CH_4(g) + H_2O(g)$

ب) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + 3H_2(g)$

الحل

أ) $K_c = \frac{[CH_4].[H_2O]}{[CO].[H_2]^3}$ ب) $K_c = \frac{[CO].[H_2]^3}{[CH_4].[H_2O]}$

مثال (٤)

وضع العالم هابر وزملاؤه في أحد التجارب التي أجروها خليطاً من الهيدروجين والنيتروجين في إناء التفاعل، وحينما وصل النظام الى الإتزان عند درجة حرارة (427 ºC) :

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

وجد أن تركيز كل من الهيدروجين والنيتروجين والأمونيا هو :

$[H_2] = 0.1207\ M$

$[N_2] = 0.0402\ M$

$[NH_3] = 0.00272\ M$

احسب ثابت الإتزان K_c.

الحل

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 . [N_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.00272)^2}{(0.1207)^3 \times (0.0402)}$$

$$K_c = 0.105\ mol^{-2}\ L^2$$

٢) ثابت الإتزان بدلالة الضغوط الجزئية
Equilibrium Constant in Terms of Partial Pressure

إن كثيراً من الإتزانات الكيميائية تكون بين مواد غازية أو تشترك فيها مواد غازية، وكثيراً ما يكون من المناسب التعرف على كمية الغاز بدلالة ضغطه، حيث يرتبط ضغط الغاز (P) بكميته (عدد المولات) (n) عبر القانون العام للغازات :

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P = \frac{n}{V}RT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \frac{n}{V} = P\,(RT)^{-1}$$

$$C = P(RT)^{-1}$$

حيث C تعبر عن التركيز المولاري الذي يرمز له بقوسين : [ ]

ونرمز لثابت الإتزان بالرمز K_p عند التعبير بالضغوط الجزئية. وإذا كانت المواد في التفاعل التالي في الحالة الغازية :

$$aA(g) + bB(g) \rightleftarrows cC(g) + dD(g)$$

فإن ثابت الإتزان بدلالة الضغوط الجزئية هو :

$$K_p = \frac{P^c_{(C)} \times P^d_{(D)}}{P^a_{(A)} \times P^b_{(B)}}$$

ملحوظة :

- يستخدم قانون K_p إذا كانت المواد في الحالة الغازية فقط، لأن الضغط لا يؤثر إلا على الغاز.
- المواد التي تكون في حالة صلبة (S) أو سائلة (L) (كمذيب) لا تكتب تراكيزها في قانون ثابت الإتزان وذلك لأن تركيزها يبقى ثابتاً أثناء التفاعل الكيميائي (تعتبر قيمتها تساوي الوحدة) مهما اختلفت كميتها عند درجة حرارة معينه.

مثال (٥)

لديك معادلة الإتزان التالية : $C(sS) + CO_2(g) \rightleftarrows 2CO(g)$

أكتب معادلة ثابت الإتزان بدلالة التراكيز المولارية (K_c) وبدلالة الضغوط الجزئية (K_p).

الحل

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2CO(g)$$

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

$$K_p = \frac{P^2_{(CO)}}{P_{(CO_2)}}$$

مثال (٦)

لديك التفاعل المتزن التالي : $Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

أكتب ثابت الإتزان بدلالة التراكيز المولارية Kc

الحل

$$K_c = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

دلالة قيمة ثابت الإتزان

١) إذا كانت قيمة ثابت الإتزان كبيرة (أكبر من الرقم واحد بكثير) فلهذا دلالة أن معظم المواد المتفاعلة تحولت الى نواتج (المواد الناتجة موجودة بكمية كبيرة).

٢) إذا كانت قيمة ثابت الإتزان صغيرة (أقل من الرقم واحد بكثير) فلهذا دلالة أن النظام يحتوي بشكل أساسي على المواد المتفاعلة (المواد المتفاعلة موجودة بكمية أكبر وأن اتجاه التفاعل الى اليسار أي جهة المتفاعلات).

٣) أما إذا كانت قيمة K ليست بالكبيرة أو الصغيرة بالمقارنة مع الواحد (1×10^{1}) فإن مقادير النواتج والمتفاعلات الموجودة عند الإتزان تكون متقاربة الى حد ما.

٤) **أما بالنسبة للتفاعلات غير العكسية** حيث لا يتبقى من المواد المتفاعلة إلا كميات ضئيلة نتيجة تحولها التام الى مواد ناتجة، تكون قيمة K_c ، تساوي ما لا نهاية.

٥) يمكن من مقارنة قيمة ثابت الإتزان K لتفاعل عند درجة حرارة معينة بالقيمة عند زمن معين لمواد مزجت مع بعضها ولتكن هذه القيمة (Q) (حاصل التفاعل Reaction Quotient) فإذا كانت $(K = Q)$ فإن التفاعل في حالة اتزان، أما إذا لم يتساويا $(K \neq Q)$ فإن التفاعل غير متزن.

مثال (٧)

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$K_c = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^2} = 2 \times 10^{15}$$

وهذا الثابت كبير ويدل على أن معظم المواد المتفاعلة تحولت الى نواتج.

مثال (٨)

تفاعل الهيدروجين مع الكلور :

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g) \qquad K_c = 4.4 \times 10^{22}$$

عند درجة 25 °C ، وقيمة K الكبيرة جداً تخبرنا بأنه، عند الإتزان، يتقدم التفاعل بعيداً (كثيراً) نحو الاكتمال. فإذا خلط (1 mol) من (H_2) ، (Cl_2)، سيبقى جزء صغير جداً من H_2, Cl_2 دون تفاعل عند الإتزان.

مثال (٩)

تحلل بخار الماء عند درجة حرارة الغرفة (25 °C) :

$$2H_2O(g) \rightleftarrows 2H_2(g) + O_2(g) \qquad K_c = 1.1 \times 10^{-81}$$

وبالنظر الى قيمة K_c الصغيرة جداً، نستطيع أن نستنتج أن التحلل يحدث الى درجة صغيرة جداً فقط.

مثال (١٠)

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$K_c = [Ag^+] \times [Cl^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

وهذا الثابت صغير ويدل على أن معظم المواد المتفاعلة لم تتحول الى نواتج.

مثال (١١)

تفكك الماء الى أيونات :

$$H_2O(L) \rightleftarrows H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_c = 1 \times 10^{-14}$$

ومن قيمة K_c الصغيرة جداً فإن تفكك الماء إلى أيونات ضعيف جداً.

$$H_2O(L) \rightleftarrows H^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_c = [H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

ويرمز لثابت تفكك الماء في الغالب بالرمز (K_w) بدلاً من (K_c) :

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

مثال (١٢)

أي من التفاعلين يميل أكثر نحو تكوين النواتج (نحو الإكتمال) :

1) $HSO_4^-(aq) + H_2O(L) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_c = 1.3 \times 10^{-2}$

2) $H_2S(g) + H_2O(L) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HS^-(aq) \qquad K_c = 1 \times 10^{-7}$

الحل

التفاعل الأول يميل أكثر نحو تكوين النواتج لأن قيمة ثابت الإتزان له كبيرة.

حساب قيمة ثابت الإتزان من خلال المعادلات

ملاحظات يجب مراعاتها عند حل مسائل ثابت الإتزان :

١) إذا ضرب تفاعل ما في معامل ما (رقم ما مثلاً) فإن ثابت الإتزان الجديد يرفع الى أس يساوي ذلك المعامل.

مثال توضيحي

لديك التفاعل المتزن التالي :

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightleftarrows H_2O(g) \qquad K_1$$

فإذا ضرب هذا التفاعل في العدد (2) فإن ثابت الإتزان الجديد (K_2) هو نفس ثابت الإتزان القديم (K_1) لكنه مرفوع الى أس يساوي (2)

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) \qquad K_2$$

$$K_2 = (K_1)^2$$

٢) إذا عكس اتجاه تفاعل ما فإن ثابت الإتزان الجديد يساوي عكس ثابت الإتزان الأول.

مثال توضيحي

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_1$$

وعند عكس التفاعل السابق :

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons 3H_2(g) + N_2(g) \qquad K_2$$

وبالتالي فإن :

$$K_2 = \frac{1}{K_1} = (K_1)^{-1}$$

٣) إذا كان التفاعل مركباً من مجموعة تفاعلات فإن ثابت اتزان التفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت اتزان كل التفاعلات المكونة له.

مثال توضيحي

1) $C(s) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons \not{C}O(g) \qquad K_1$

2) $\not{C}O(g) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \qquad K_2$

---

3) $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \qquad K_3$

والمعادلة الثالثة ناتجة عن جمع المعادلتين الأولى والثانية .

ويكون ثابت الإتزان للمعادلة الثالثة :

$$K_3 = K_2 \times K_1$$

مثال (١٣)

إذا كانت K_c للتفاعل التالي هي :

$$1.....N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad Kc_1 = 0.36 \ \text{at} \ (100^oC)$$

احسب ثابت الإتزان عند نفس درجة الحرارة للتفاعلين التاليين :

$$2.....\frac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad Kc_2 = ?$$

$$3.....2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad Kc_3 = ?$$

الحل

المعادلة الثانية : $2.....\frac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$

هي عبارة عن المعادلة الأولى إلا أنها مضروبة في (1/2) لذلك فثابت الإتزان لها هو نفسه للمعادلة الأولى مرفوع الى أس (1/2) ، أي أن قيمة ثابت الإتزان للمعادلة الثانية هو الجذر التربيعي لثابت اتزان المعادلة الأولى.

$$Kc_2 = (Kc_1)^{1/2}$$

$$Kc_2 = \sqrt{Kc_1}$$

$$Kc_2 = \sqrt{0.36}$$

$$Kc_2 = 0.6$$

المعادلة الثالثة :

$$3.....2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$$

هذه المعادلة هي عكس المعادلة الأولى، وبالتالي فإن Kc_3 هو معكوس Kc_1 كما يلي :

$$Kc_3 = \frac{1}{Kc_1}$$

$$Kc_3 = \frac{1}{0.36} = 2.8$$

مثال (١٤)

أعطيت المعلومات التالية عن التفاعلين التاليين عند (973 °C) :

$$1.....2Fe(s) + 2CO_2(g) \rightleftarrows 2FeO(s) + 2CO(g) \qquad Kc_1 = 1.47$$

$$2.....Fe(s) + H_2O(g) \rightleftarrows FeO(s) + H_2(g) \qquad Kc_2 = 2.38$$

فما ثابت الإتزان للتفاعل التالي عند نفس درجة الحرارة :

$$3.....2CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows 2CO(g) + 2H_2O(g) \qquad Kc_3 = ?$$

الحل

العلاقة بين K_p ، K_c
Relationship between K_p, K_c

لديك التفاعل المتزن التالي:

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

وبدلالة التركيز فإن ثابت الإتزان :

$$K_c = \frac{[E]^e.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

وبما أن العلاقة بين الضغط والتركيز المولاري هي :

$$\frac{n}{V} = P\,(RT)^{-1}$$

فإن تراكيز المواد (A, B, C, D) بدلالة الضغط هي :

$$[A]^a = \frac{P_A^a}{(RT)^a} = P_A^a(RT)^{-a},\quad [B]^b = \frac{P_B^b}{(RT)b} = P_B^b(RT)^{-b}$$

$$[C]^c = \frac{P_C^c}{(RT)c} = P_C^c(RT)^{-c},\quad [D]^d = \frac{P_D^d}{(RT)d} = P_D^d(RT)^{-d}$$

وبالتالي نعوض بهذه القيم في المعادلة :

$$K_c = \frac{[E]^e.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

وتصبح K_p :

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

$$K_C = \frac{(P_C)^c(RT)^{-c}.(P_D)^d(RT)^{-d}}{(P_A)^a(RT)^{-a}.(P_B)^b(RT)^{-b}}$$

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

$$K_C = K_P.(RT)^{-(c+d)+(a+b)}$$

$$K_C = K_P.(RT)^{(a+b)-(c+d)} \quad \text{.....(divided by } (RT)^{(a+b)-(c+d)}$$

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

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

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

حيث :

$\left(\Delta n_{(g)}\right)$ الفرق بين عدد مولات الغازات الناتجة وعدد مولات الغازات المتفاعلة.

ولنفس التفاعل فإن ($\Delta n_{(g)}$ ، R) ثابتة، و K_c ثابت عند ثبوت درجة الحرارة.

وبالتالي فإن :

$$K_c\,(RT)^{\Delta n\,(g)} = \text{constant}$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{[P_C]^c\,[P_D]^d}{[P_A]^a\,[P_B]^b} = \text{constant}$$

وهذا المقدار الثابت هو (K_p) حيث يدل الرمز (P) التحتي على استخدام الضغوط لقياس قيمة هذا الثابت.

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

حيث K_p ثابت الإتزان الكيميائي بدلالة الضغوط.

والعلاقة التي تربط بين K_p و K_c :

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

وعند تساوي عدد مولات المواد المتفاعلة وعدد مولات المواد الناتجة فإن :

$\left(\Delta n_{(g)} = 0\right)$ وهذا يعني أن :

$$K_p = K_c$$

مثال (١٥)

إذا علمت أن $(K_c = 0.105)$ للتفاعل :

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

عند درجة حرارة (427 ºC)

وإذا علمت أن $(R = 0.0821\ \text{atm L/K mol})$ فاحسب قيمة K_p للنظام المتوازن؟

الحل

من العلاقة :

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

$$\Delta n = n_P - n_R = 2 - 4 = -2$$

$$\underbrace{3H_2(g) + N_2(g)}_{n_R = 4} \rightleftarrows \underbrace{2NH_3(g)}_{n_P = 2}$$

$$K_p = 0.105 \times (0.0821 \times 700)^{-2}$$

$$K_p = \frac{0.105}{(0.0821 \times 700)^2}$$

$$K_P = 3.179 \times 10^{-5}$$

مثال (١٦)

أكتب معادلة ثابت الإتزان للتفاعلات التالية، بدلالة التراكيز المولارية K_c والضغوط الجزئية K_p، ثم أكتب العلاقة بين K_p, K_c لكل تفاعل.

1..... $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$

2..... $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$

3.....$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

الحل

1..... $\overbrace{\underbrace{CO(g) + 3H_2(g)}_{n_R = 4} \rightleftharpoons \underbrace{CH_4(g) + H_2O(g)}_{n_P = 2}}^{\Delta n = n_P - n_R = 2 - 4 = -2}$

$$K_c = \frac{[CH_4].[H_2O]}{[CO].[H_2]^3} \quad , K_p = \frac{(P_{CH_4}).(P_{H_2O})}{(P_{CO}).(P_{H_2})^3}$$

$$K_P = K_c (RT)^{-2} = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

2..... $\overbrace{\underbrace{CH_4(g) + H_2O}_{n_R = 2}(g) \rightleftharpoons \underbrace{CO(g) + 3H_2(g)}_{n_P = 4}}^{\Delta n = n_P - n_R = 4 - 2 = 2}$

$$K_c = \frac{[CO].[H_2]^3}{[CH_4].[H_2O]} \quad , \quad K_p = \frac{(P_{CO}).(P_{H_2})^3}{(P_{CH_4}).(P_{H_2O})}$$

$$K_P = K_c (RT)^2$$

3..... $\overbrace{\underbrace{3H_2(g) + N_2(g)}_{n_R = 4} \rightleftharpoons \underbrace{2NH_3(g)}_{n_P = 2}}^{\Delta n = n_P - n_R = 2 - 4 = -2}$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3.[N_2]} \quad , \quad K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{H_2})^3.(P_{N_2})}$$

$$K_P = K_c (RT)^{-2} = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

مثال (١٧)

وجد في نظام متوازن من الهيدروجين والنيتروجين والنشادر :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

أن كميات هذه المواد هي :

$\left([H_2]= 1.155 \times 10^{-2}\ mol/L,\ [N_2]= 8.3 \times 10^{-3}\ mol/L\ ,\ [NH_3] = 2.726 \times 10^{-5}\ mol/L\right)$

فإذا علمت أن ضغط هذا النظام عند (500 ºC) يساوي (1.26 atm)، فاحسب كلاً من K_p, K_c

الحل

$$\overbrace{\underbrace{N_2\ g) + 3H_2(g)}_{n_R = 4} \rightleftarrows \underbrace{2NH_3(g)}_{n_P = 2}}^{\Delta n = n_P - n_R = 2 - 4 = -2}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2].[H_2]^3}$$

$$K_c = \frac{\left(2.726 \times 10^{-5}\right)^2}{\left(1.155 \times 10^{-2}\right)^3 \times \left(8.3 \times 10^{-3}\right)}$$

$$K_c = 0.0581$$

$$K_p = K_c\ (RT)^{-2}$$

$$\Rightarrow K_p = 0.0581\left(0.0821 \times 773\right)^{-2}$$

$$K_p = \frac{0.0581}{\left(0.0821 \times 773\right)^2} = 1.44 \times 10^{-5}$$

مثال (١٨)

لديك التفاعل التالي :

$$1.....CO(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_3OH(g)$$

ثابت اتزانه $(K_c = 1.4 \times 10^7)$

عند درجة حرارة (25 ºC) ، احسب قيمة K_p, K_c للتفاعلين التاليين :

$$2.....2CO(g) + 4H_2(g) \rightleftarrows 2CH_3OH(g)$$

$$3.....CH_3OH(g) \rightleftarrows CO(g) + 2H_2(g)$$

الحل

أولاً : حساب قيمة ثابت الإتزان K_c للتفاعلين (2, 3)

$$2.....\overbrace{2CO(g) + 4H_2(g)}^{n_R = 6} \rightleftarrows \overbrace{2CH_3OH(g)}^{n_P = 2}$$

$$3.....\overbrace{CH_3OH(g)}^{n_R = 1} \rightleftarrows \overbrace{CO(g) + 2H_2(g)}^{n_P = 3}$$

بكتابة ثابت الإتزان للمعادلات (1, 2, 3) :

$$Kc_1 = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$$

$$Kc_2 = \frac{[CH_3OH]^2}{[CO]^2[H_2]^4}$$

$$Kc_3 = \frac{[CO][H_2]^2}{[CH_3OH]}$$

ونلاحظ أن :

$$Kc_2 = (Kc_1)^2$$

$$Kc_2 = (1.4 \times 10^7)^2$$

$$Kc_2 = 1.96 \times 10^{14}$$

كذلك نلاحظ أن :

$$Kc_3 = \frac{1}{Kc_1}$$

$$Kc_3 = \frac{1}{(1.4 \times 10^7)}$$

$$Kc_3 = 7.14 \times 10^{-8}$$

ثانياً حساب قيمة K_p للتفاعلات الثلاثة :

التفاعل الأول :

$$1.....\underbrace{\overbrace{CO(g) + 2H_2(g)}^{n_R = 3} \rightleftarrows \overbrace{CH_3OH(g)}^{n_P = 1}}_{\Delta n = 1 - 3 = -2}$$

$$Kp_1 = Kc_1(RT)^{\Delta n}$$

$$Kp_1 = 1.4 \times 10^7 \ (0.082 \times 298)^{-2}$$

$$Kp_1 = \frac{1.4 \times 10^7}{(0.082 \times 298)^2}$$

$$Kp_1 = 2.34 \times 10^4$$

التفاعل الثاني :

$$2.....\overbrace{2CO(g) + 4H_2(g)}^{n_R = 6} \rightleftarrows \overbrace{2CH_3OH(g)}^{n_P = 2} \quad \Delta n = 2 - 6 = -4$$

$$Kp_2 = Kc_2\ (RT)^{\Delta n}$$

$$Kp_2 = 1.96 \times 10^{14}\ (0.082 \times 298)^{-4}$$

$$Kp_2 = \frac{1.96 \times 10^{14}}{(0.082 \times 298)^4}$$

$$Kp_2 = 5.47 \times 10^{8}$$

التفاعل الثالث :

$$3.....\overbrace{CH_3OH(g)}^{n_R = 1} \rightleftarrows \overbrace{CO(g) + 2H_2(g)}^{n_P = 3} \quad \Delta n = 3 - 1 = 2$$

$$Kp_3 = Kc_3(RT)^{\Delta n}$$

$$Kp_3 = 7.14 \times 10^{-8}(0.082 \times 298)^2$$

$$Kp_3 = 4.3 \times 10^{-5}$$

ويمكن تلخيص النتائج السابقة كما يلي :

			التفاعل (1)	التفاعل (2)	التفاعل (3)
Kc_1	Kp_1	Kc_2	Kp_2	Kc_3	**Kp_3**
1.4×10^{7}	**2.34×10^{4}**	**1.96×10^{14}**	**5.47×10^{8}**	**7.14×10^{-8}**	**4.3×10^{-5}**

مثال(١٩)

أكتب معادلة ثابت الإتزان (K_c) للتفاعلات التالية، ثم أكتب العلاقة بين K_p, K_c

$$1.....CO(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows CH_4(g) + H_2O(g)$$

$$2.....3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

$$3.....ZnO(s) + CO(g) \rightleftarrows Zn(s) + CO_2(g)$$

$$4.....CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

$$5.....AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$6.....5CO(g) + I_2O_5(S) \rightleftarrows I_2(g) + 5CO_2(g)$$

$$7.....2H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftarrows CS_2(g) + 4H_2(g)$$

الحل

المعادلة الأولى :

$$1.....\underbrace{\overbrace{CO(g) + 3H_2(g)}^{n_R = 4} \rightleftharpoons \overbrace{CH_4(g) + H_2O(g)}^{n_P = 2}}_{\Delta n = n_P - n_R = 2 - 4 = -2}$$

التعبير عن ثابت الإتزان : K_c

$$K_c = \frac{[CH_4].[H_2O]}{[CO].[H_2]^3}$$

العلاقة بين : K_p, K_c

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

$$K_p = K_c(RT)^{-2}$$

$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

المعادلة الثانية :

$$2.....\underbrace{\overbrace{3H_2(g) + N_2(g)}^{n_R = 4} \rightleftharpoons \overbrace{2NH_3(g)}^{n_P = 2}}_{\Delta n = n_P - n_R = 2 - 4 = -2}$$

التعبير عن ثابت الإتزان : Kc

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3.[N_2]}$$

العلاقة بين : K_p, K_c

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

$$K_p = K_c\ (RT)^{-2}$$

$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

المعادلة الثالثة :

$$3.....\underbrace{\overbrace{ZnO(s) + CO(g)}^{n_R = 1} \rightleftharpoons \overbrace{Zn(s) + CO_2(g)}^{n_P = 1}}_{\Delta n = n_P - n_R = 1 - 1 = 0}$$

التعبير عن ثابت الإتزان : K_c

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

العلاقة بين : K_p, K_c

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

$$K_p = K_c\ (RT)^{0}$$

$$K_p = K_c$$

المعادلة الرابعة :

$$\underbrace{\overbrace{CaCO_3(s)}^{n_R = 0} \rightleftharpoons \overbrace{CaO(s) + CO_{2(g)}}^{n_P = 1}}_{\Delta n = n_P - n_R = 1 - 0 = 1} \quad \text{.....4}$$

التعبير عن ثابت الإتزان : Kc

$$K_c = [CO_2]$$

العلاقة بين : K_p, K_c

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

$$K_p = K_c\ (RT)^{1}$$

$$K_p = K_c\ (RT)$$

المعادلة الخامسة :

$$\underbrace{\overbrace{AgCl(s)}^{n_R = 0} \rightleftharpoons \overbrace{Ag^+(aq) + Cl^-(aq)}^{n_P = 0}}_{\Delta n = 0} \quad \text{.....5}$$

التعبير عن ثابت الإتزان : K_c

$$K_c = [Ag^+].[Cl^-]$$

ولا يعبر عن هذا التفاعل بـ K_p لأنه لا يوجد فيه غازات متفاعلة أو ناتجة .

المعادلة السادسة :

$$\underbrace{\overbrace{5CO(g) + I_2O_5(s)}^{n_R = 5} \rightleftharpoons \overbrace{I_2(g) + 5CO_2(g)}^{n_P = 6}}_{\Delta n = n_P - n_R = 6 - 5 = 1} \quad \text{.....6}$$

التعبير عن ثابت الإتزان : K_c

$$K_c = \frac{[I_2].[CO_2]^5}{[CO]^5}$$

العلاقة بين : K_p, K_c

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

$$K_p = K_c\ (RT)^{1}$$

$$K_p = K_c\ RT$$

المعادلة السابعة :

$$7.....\underbrace{\overbrace{2H_2S(g) + CH_4(g)}^{n_R = 3} \rightleftharpoons \overbrace{CS_2(g) + 4H_2(g)}^{n_P = 5}}_{\Delta n = n_P - n_R = 5 - 3 = 2}$$

التعبير عن ثابت الإتزان : K_c

$$K_c = \frac{[CS_2].[H_2]^4}{[H_2S]^2.[CH_4]}$$

العلاقة بين : K_p, K_c

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

$$K_p = K_c\,(RT)^2$$

مثال (٢٠)

لديك التفاعل المتزن التالي عند درجة حرارة (500 ºC):

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c = 6 \times 10^{-12}$$

وإذا كانت التراكيز عند الإتزان هي : $[H_2] = 0.25\ mol/L,\ [NH_3] = 0.05\ mol/L$

أ) احسب تركيز $[N_2]$ عند الإتزان

ب) احسب قيمة K_p لهذا التفاعل عند نفس درجة الحرارة.

الحل

أ) يمكن حساب تركيز $[N_2]$ من قيمة K_c كما يلي :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3.[N_2]}$$

$$[N_2] = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3.K_c}$$

$$[N_2] = \frac{(0.05)^2}{(0.25)^3.(6 \times 10^{-12})}$$

$$[N_2] = 2.67 \times 10^{10}\ mol/L$$

ب) حساب قيمة K_p :

$$\underbrace{\overbrace{3H_2(g) + N_2(g)}^{n_R = 4} \rightleftharpoons \overbrace{2NH_3(g)}^{n_P = 2}}_{\Delta n = 2 - 4 = -2} \qquad K_c = 6 \times 10^{-12}$$

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

$$K_p = \left(6 \times 10^{-12}\right)(0.082 \times 773)^{-2}$$

$$K_p = \frac{6 \times 10^{-12}}{(0.082 \times 773)^2}$$

$$K_p = 1.49 \times 10^{-15}$$

مثال (٢١)

لديك التفاعل المتزن التالي : $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$

فإذا علمت أنه عند الإتزان في حجم قدره (10 L) فإن عدد المولات :

$\left(n_{PCl_5} = 0.0080\ mol, n_{PCl_3} = 0.0114\ mol, n_{Cl_2} = 0.0114\ mol\right)$

احسب قيمة K_c لهذا التفاعل.

الحل

لحساب قيمة Kc نوجد التراكيز كما يلي :

$$[PCl_5] = \frac{0.008}{10} = 0.0008$$

$$[PCl_3] = \frac{0.0114}{10} = 0.00114$$

$$[Cl_2] = \frac{0.0114}{10} = 0.00114$$

ثم نحسب K_c :

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$$K_c = \frac{(0.00114)\times(0.00114)}{(0.0008)}$$

$$K_c = 1.62 \times 10^{-3}$$

مثال (٢٢)

احسب كلاً من K_c, K_p للتفاعل المتزن التالي :

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

عند درجة حرارة (25 ºC) ، علماً بأن الضغوط الجزئية :

$(P(N_2O_4) = 0.5625\ atm, P_t = 0.844\ atm)$

الحل

نحسب أولاً الضغط الجزئي لـ NO_2 لأنه ليس معطى :

$$P_t = P_{(N_2O_4)} + P_{(NO_2)}$$

$$0.844 = 0.5625 + P(NO_2)$$

$$P_{(NO_2)} = 0.844 - 0.5625$$

$$P_{(NO_2)} = 0.2815\ atm$$

وبالتالي لحساب K_p :

$$K_p = \frac{\left(P_{(NO_2)}\right)^2}{P_{(N_2O_4)}}$$

$$K_p = \frac{(0.2815)^2}{(0.5625)}$$

$$K_p = 0.141$$

ولحساب K_c نتبع العلاقة :

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

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

$$K_c = \frac{(0.141)}{(0.082 \times 298)}$$

$$K_c = 5.8 \times 10^{-3}$$

مثال (٢٣)

لديك التفاعل المتزن التالي عند درجة حرارة (450 ºC) :

$$2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g) \qquad K_p = 0.66$$

إذا علمت أن الضغط الجزئي لـ N_2O_4 هو (0.13 atm)، احسب K_c

الحل

نحسب أولاً الضغط الجزئي لـ NO_2 لأنه ليس معطى :

$$K_p = \frac{(P_{N_2O_4})}{(P_{NO_2})^2}$$

$$0.66 = \frac{(0.13)}{(P_{NO_2})^2}$$

$$\left(P_{(NO_2)}\right)^2 = \frac{0.13}{0.66}$$

$$\sqrt{\left(P_{(NO_2)}\right)^2} = \sqrt{0.197}$$

$$\left(P_{(NO_2)}\right) = 0.44 \text{ atm}$$

ولحساب K_c نتبع العلاقة :

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

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

$$K_c = \frac{(0.141)}{(0.082 \times 298)^{-1}}$$

$$K_c = (0.141)\ (0.082 \times 298)$$

$$K_c = 39.13$$

مثال (٢٤)

لديك التفاعل التالي : $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$

وعند الإتزان كانت الضغوط الجزئية كما يلي :

$(P_{SO_2} = 0.3\ atm, P_{O_2} = 0.35\ atm, P_{total} = 1.35\ atm)$

فاحسب قيمة (K_p, K_c) عند درجة حرارة $(1100\ K)$.

الحل

من مجموع الضغط الكلي (P_{total}) نحسب الضغط الجزئي لغاز SO_3 :

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

$$P_{SO_3} = P_{total} - (P_{SO_2} + P_{O_2})$$

$$P_{SO_3} = 1.35 - (0.3 + 0.35)$$

$$P_{SO_3} = 0.7\ atm$$

نحسب قيمة K_p كما يلي :

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})}$$

$$K_p = \frac{(0.7)^2}{(0.3)^2 (0.35)}$$

$$K_p = 15.6$$

ولإيجاد قيمة K_c نتبع العلاقة :

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

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

$$K_c = \frac{15.6}{(0.082 \times 1100)^{-1}}$$

$$K_c = 15.6 \times (0.082 \times 1100)$$

$$K_c = 1407.12$$

مثال (٢٥)

لديك التفاعل التالي المتزن :

$$H_2O(L) \rightleftarrows H_2O(g) \qquad P_{H_2O} = 0.0131 \text{ atm}$$

عند درجة حرارة 25 ºC، احسب قيمة K_p, K_c

الحل

$$\underbrace{\overbrace{H_2O(L)}^{n_R = 0} \rightleftarrows \overbrace{H_2O(g)}^{n_P = 1}}_{\Delta n = 1 - 0 = 1}$$

حساب قيمة K_p :

$$K_p = P_{H_2O} = 0.0131$$

ولحساب K_c نتبع العلاقة :

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

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

$$K_c = \frac{0.0131}{(0.0821 \times 298)^1}$$

$$K_c = 5.35 \times 10^{-4}$$

مثال (٢٦)

لديك التفاعل التالي : $2H_2(g) + 2S(g) \rightleftarrows 2H_2S(g) \qquad K_c = 2.6 \times 10^8$

عند درجة حرارة (552 ºC) ، وكانت التراكيز عند الإتزان $[H_2] = 0.002\ M, [S] = 0.001\ M$

احسب تركيز $[H_2S]$

الحل

من قانون ثابت الإتزان يمكن حساب تركيز $[H_2S]$ كما يلي :

$$K_c = \frac{[H_2S]^2}{[H_2]^2.[S]^2}$$

$$2.6 \times 10^8 = \frac{[H_2S]^2}{(0.002)^2 \times (0.001)^2}$$

$$[H_2S]^2 = (2.6 \times 10^8) \times (0.002)^2 \times (0.001)^2$$

$$[H_2S] = \sqrt{(2.6 \times 10^8) \times (0.002)^2 \times (0.001)^2}$$

$$[H_2S] = \sqrt{1.04 \times 10^{-3}}$$

$$[H_2S] = 0.032 \text{ mol/L}$$

مثال (٢٧)

لديك التفاعل التالي :

$$CH_3OH(g) \rightleftarrows CO(g) + 2H_2(g) \qquad K_p = 1.14 \times 10^3 \quad at \quad (275\ ^oC)$$

احسب قيمة K_c للتوازن عند درجة حرارة (275 ºC).

الحل

يمكن حساب قيمة K_c من العلاقة :

$$\overbrace{\underbrace{\overbrace{CH_3OH(g)}^{n_R = 1} \rightleftarrows \overbrace{CO(g) + 2H_2(g)}^{n_P = 3}}_{\Delta n = 3 - 1 = 2}}$$

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

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^2}$$

$$K_c = \frac{1.14 \times 10^3}{(0.082 \times 548)^2}$$

$$K_c = 0.56$$

مثال (٢٨)

سخنت كربونات الكالسيوم عند (800 ºC) في إناء مغلق :

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

ووجد أن الضغط داخل الحيز قد ثبت (0.236 atm)، فكم تركيز ثاني أكسيد الكربون CO_2

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$K_p = P(CO_2)$$

$$K_p = 0.236$$

وبتطبيق العلاقة :

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

$$0.236 = K_c\ (0.082 \times 1073)^1$$

$$K_c = \frac{0.236}{(0.082 \times 1073)}$$

$$K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

ولحساب تركيز $[CO_2]$ نطبق العلاقة :

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_c = [CO_2]$$

$$\Rightarrow [CO_2] = 2.68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

مثال (٢٩)

لديك التفاعل التالي : $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\quad K_c = 0.105 \text{ at } (427\ ^oC)$

احسب قيمة (K_p) للنظام المتزن، علماً بأن $(R = 0.082 \text{ L.atm/K. mol})$

الحل

$$\underbrace{3H_2(g) + N_2(g)}^{n_R = 4} \rightleftharpoons \overbrace{2NH_3(g)}^{n_P = 2}$$

$$\Delta n = n_P - n_R = 2 - 4 = -2$$

بتطبيق العلاقة :

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

$$K_p = 0.105 \times (0.082 \times 700)^{-2}$$

$$K_p = \frac{0.105}{(0.082 \times 700)^2}$$

$$K_p = \frac{0.105}{3294.76}$$

$$K_p = 3.2 \times 10^{-5}$$

مثال (٣٠)

لديك التفاعل التالي :

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

وعند درجة حرارة (760 ºC) كان الضغط الكلي $(P_t = 2.048 \text{ atm})$، فإذا علمت أن الضغط الجزئي لأول أكسيد الكربون هو $(P_{CO} = 1.7 \text{ atm})$

احسب كلاً من K_p, K_c

الحل

نحسب من المعطيات الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون (CO_2) كما يلي :

$$P_{total} = P_{CO_2} + P_{CO}$$

$$P_{CO_2} = P_{total} - P_{CO}$$

$$P_{CO_2} = 2.048 - 1.7$$

$$P_{CO_2} = 0.348 \text{ atm}$$

وبالتالي فإن K_p :

$$K_p = \frac{(P_{(CO)})^2}{(P_{(CO_2)})}$$

$$K_p = \frac{(1.7)^2}{(0.348)}$$

$$K_p = 8.30$$

ولحساب قيمة K_c نتبع العلاقة :

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

$$8.3 = K_c (0.082 \times 1033)$$

$$K_c = \frac{8.3}{(0.082 \times 1033)}$$

$$K_c = 0.098$$

مثال (٣١)

سخنت كمية من كلويد الأمونيوم الصلب في إناء حجمه (5 L) الى (500 ºC) وعند الإتزان التالي :

$$NH_4Cl(s) \rightleftarrows NH_3(g) + HCl(g)$$

وجد أن كمية الأمونيا (NH_3) تساوي (2 mol)، احسب قيمة ثابت الإتزان (K_c) للتفاعل.

الحل

من المعادلة : $NH_4Cl(s) \rightleftarrows NH_3(g) + HCl(g)$

فإن تركيز $[NH_3]$ المتكون يساوي تركيز $[HCl]$، لأن كلاهما يشكلان في المعادلة نفس عدد المولات :

$$NH_4Cl(s) \rightleftarrows \underbrace{NH_3(g)}_{1\ mol} + \underbrace{HCl(g)}_{1\ mol}$$

وبما أن الناتج من النشادر هو (2 mol)، فإن الناتج من (HCl) هو (2 mol):

$$[NH_3] = [HCl] = \frac{2}{5} = 0.4\ mol/L$$

ويمكن حساب K_c للتفاعل السابق كما يلي :

$$K_c = [NH_3].[HCl]$$

$$K_c = 0.4 \times 0.4 = 0.16$$

مثال (٣٢)

إذا كان خليط من غازي N_2O_4، NO_2 في حالة اتزان عند درجة حرارة (25 ºC) :

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

وكان الضغط الكلي عند الإتزان (0.844 atm)، والضغط الجزئي لغاز N_2O_4 هو (0.5625 atm) ، احسب قيمة K_p

الحل

لحساب قيمة K_p لا بد من معرفة الضغط الجزئي لـ NO_2 وذلك من العلاقة :

$$P_{total} = P_{(N_2O_4)} + P_{(NO_2)}$$

$$0.844 = 0.5625 + P_{(NO_2)}$$

$$P_{(NO_2)} = 0.844 - 0.5625$$

$$P_{(NO_2)} = 0.2815 \text{ atm}$$

وبالتالي فإن قيمة K_p :

$$K_p = \frac{\left(P_{(NO_2)}\right)^2}{\left(P_{(N_2O_4)}\right)}$$

$$K_p = \frac{(0.2815)^2}{(0.5625)}$$

$$K_p = 0.141$$

مثال (٣٣)

إذا كان الضغط الكلي للتفاعل التالي عند الإتزان هو (2.04 atm) عند (760 ºC) :

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftarrows 2CO(g)$$

احسب K_p للتفاعل إذا كان الضغط الجزئي لأول أكسيد الكربون عند الإتزان (1.79 atm).

الحل

في هذه المسألة عرف الضغط الجزئي لأحد الغازين والضغط الكلي للغازين وبالتالي لحساب الضغط الجزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون نتبع العلاقة :

$$P_t = P_{(CO_2)} + P_{(CO)}$$

$$P_{(CO_2)} = P_t - P_{(CO)}$$

$$P_{(CO_2)} = 2.04 - 1.79$$

$$\Rightarrow P_{(CO_2)} = 0.25 \text{ atm}$$

وبالتالي لحساب K_p :

$$K_p = \frac{\left(P_{(CO)}\right)^2}{P(CO_2)}$$

$$K_p = \frac{(1.79)^2}{(0.25)}$$

$$K_p = 12.82$$

مثال (٣٤)

في نظام متوازن من الهيدروجين والنيتروجين والنشادر : $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$

وجد أن كميات المواد فيه هي :

$$\begin{pmatrix} n_{H_2} = 1.155 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ n_{N_2} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{NH_3} = 2.726 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{pmatrix}$$

فإذا علمت أن ضغط هذا النظام يساوي (1.26 atm) عند (500 ºC) في حجم (1 L) ، فاحسب كلاً من K_p, K_c

الحل

تراكيز هذه المواد عند الإتزان هي نفسها عدد المولات بسبب أن حجم الوعاء يساوي لتر واحد، وبالتالي فإن :

$$\begin{pmatrix} [H_2] = 1.155 \times 10^{-2} \text{ M} \\ [N_2] = 8.3 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [NH_3] = 2.726 \times 10^{-5} \text{ M} \end{pmatrix}$$

ولحساب K_c :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$$

$$K_c = \frac{\left(2.726 \times 10^{-5}\right)^2}{\left(1.155 \times 10^{-2}\right)^3 \times \left(8.3 \times 10^{-3}\right)}$$

$$K_c = 0.058$$

ونحسب K_p من العلاقة :

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

$$K_p = 0.058(0.082 \times 773)^{-2}$$

$$K_p = \frac{0.058}{(0.082 \times 773)^2}$$

$$K_p = \frac{0.058}{4017.78}$$

$$K_p = 1.44 \times 10^{-5}$$

استخدامات ثابت الإتزان Use of Equilibrium Constant

س) ما أهمية معرفة قيمة K_c ؟

١) التنبؤ بالاتجاه الذي سيسلكه تفاعل ما للوصول الى حالة الإتزان.

٢) معرفة التراكيز الأصلية وكذلك التراكيز عند الإتزان للمواد المتفاعلة والناتجة في النظام المتوازن.

١) التنبؤ باتجاه التفاعل Predicting the Direction of Reaction

لمعرفة ما إذا كان التفاعل في حالة توازن أو لا، نوجد قيمة حاصل الإتزان (رائز التفاعل) Q (Reaction Quotient) ونقارنها بـ K_c .

تعريف حاصل التفاعل (رائز التفاعل Q) :

هو قيمة افتراضية لثابت الإتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الإتزان.

العلاقة بين (K, Q)

إذا كانت :

أ) $Q = K_c$: فإن النظام في حالة توازن، وتركيز النواتج والمتفاعلات ستبقى ثابتة.

ب) عندما تكون $(Q > K_c)$، **فإن النظام ليس بحالة توازن،** وتراكيز النواتج أعلى من تراكيزها عند الإتزان، لذلك تتناقص للوصول الى الإتزان ويتجه التفاعل من اليمين (النواتج) الى اليسار (المتفاعلات).

ج) عندما تكون $(Q < K_c)$، **فإن النظام ليس في حالة توازن،** وتراكيز النواتج أقل من تراكيزها عند الإتزان، لذلك تتزايد للوصول الى الإتزان ويتجه التفاعل من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

جدول (٨) : الملخص للعلاقة بين K, Q

المقارنة	كميات المتفاعلات والنواتج	الإتزان
K = Q	لا تتغير كميات المتفاعلات والنواتج	لا ينزاح الإتزان إلى أي جهة
K < Q	تزداد كميات المتفاعلات وتقل النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليسار
K > Q	تزداد كميات النواتج وتقل المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليمين

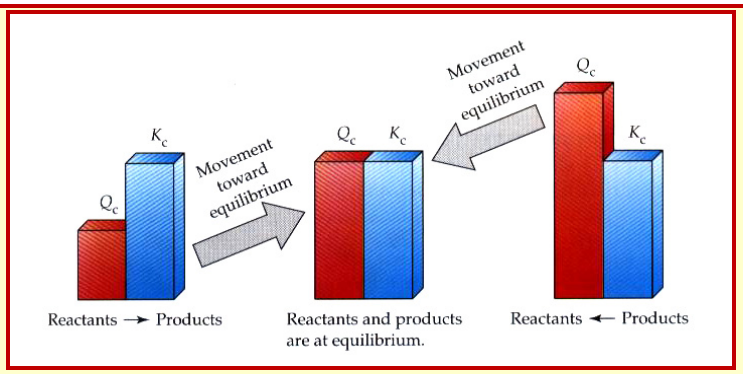


Fig. 18 : Predicting the direction of reaction. The direction of net reaction depends on the relative values of Q_c and K_c. Note the movement toward equilibrium changes the value of Q_c until it equals K_c, but the value of K_c remains constant.

مثال (٣٥)

إذا علمت أن $K_c = 54.3$ عند درجة الحرارة (430 ºC) لتفاعل تكوين يوديد الهيدروجين (HI) :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

وإذا وضعت عند نفس درجة الحرارة كميات معينة من غازي اليود والهيدروجين في إناء حجمه (3.5 L) ثم وجد بعد فترة من الزمن أن الإناء يحتوي على (0.0218 mol) من (H_2) و (0.0145 mol) من (I_2) و (0.0783 mol) من HI **فهل النظام في حالة توازن؟ وإذا كان غير ذلك ففي أي اتجاه سيحدث أكثر للوصول الى الإتزان؟**

الحل

نحسب أولاً تراكيز المواد الموجودة بتحويل المولات الى تراكيز بالمولارية، ومنها نوجد قيمة Q، ثم نقارنها بـ K_c :

$$[H_2] = \frac{0.0218\ mol}{3.5\ L} = 6.23 \times 10^{-3}\ mol/L$$

$$[I_2] = \frac{0.0145\ mol}{3.5\ L} = 4.143 \times 10^{-3}\ mol/L$$

$$[HI] = \frac{0.0783\ mol}{3.5\ L} = 0.0224\ mol/L$$

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

$$Q = \frac{(0.0224)^2}{(6.23 \times 10^{-3}) \times (4.143 \times 10^{-3})} = 19.4$$

$$\Rightarrow Q < K_c$$

وبالتالي فإن التفاعل ليس في حالة اتزان، وأنه لكي يصير الى حالة اتزان فإن قيمة Q يجب أن تزداد ولا تزداد إلا بزيادة تراكيز النواتج، **لذلك فإن التفاعل في هذه الحالة يسير بالاتجاه المباشر (من اليسار الى اليمين) أي من المتفاعلات الى النواتج**، فيزداد تركيز (HI) ويتناقص تراكيز المواد المتفاعلة الى أن يصير $Q = K_c$ ، وعندئذ يصل التفاعل الى حالة توازن ويكون معدل حدوثه في الإتجاهين حينئذ متساو.

مثال (٣٦)

لديك التفاعل التالي :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g) \qquad K_p = 0.14$$

فإذا علمت أن الضغوط الجزئية : $(P_{O_2} = P_{SO_2} = 0.2\ atm,\ P_{SO_3} = 0.1\ atm)$

فهل التفاعل السابق متزن، أثبت ذلك.

الحل

أولاً : نحسب قيمة Q ونقارنها بـ K_p كما يلي :

$$Q = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})}$$

$$Q = \frac{(0.1)^2}{(0.2)^2 \times (0.2)}$$

$$Q = 1.25$$

وبالتالي فإن $(Q > K_p)$ وبالتالي فإن التفاعل غير متزن، ولكي يصل الى اتزان لا بد لـ $(Q = K_p)$ ، أي يجب أن تنخفض قيمة Q وحتى تنخفض فإن التفاعل يسير في اتجاه اليسار (المتفاعلات).

مثال (٣٧)

لديك وعاء حجمه (3 L)، يحدث فيه تفاعل ثابت اتزانه $(K_c = 7.3)$:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_3OH(g)$$

أ) إذا احتوى المزيج الإبتدائي على : $[CO] = 0.80\ M,\ [H_2] = 1.5\ M$

ب) في أي اتجاه سينزاح النظام إذا احتوى على :

$$\left(n_{CH_3OH} = 0.90\ mol,\quad n_{CO} = 0.45\ mol,\quad n_{H_2} = 0.45\ mol\right)$$

الحل

أ) في البداية فإن اتجاه التفاعل ينزاح الى اليمين (النواتج) أي نحو تكون الميثانول CH_3OH

ب) لمعرفة اتجاه الإتزان نحسب التراكيز أولاً ثم نحسب Q :

$$[CH_3OH] = \frac{n_{CH_3OH}}{V} = \frac{0.90}{3} = 0.3\ mol/L$$

$$[CO] = \frac{n_{CO}}{V} = \frac{0.45}{3} = 0.15\ mol/L$$

$$[H_2] = \frac{n_{H_2}}{V} = \frac{0.45}{3} = 0.15\ mol/L$$

وبالتالي فإن Q :

$$Q = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$$

$$Q = \frac{(0.3)}{(0.15) \times (0.15)^2}$$

$$Q = 88.89$$

وبمقارنة قيمة Q و K_c فإن :

$(Q > K_c)$ وبالتالي فإن النظام ليست في حالة اتزان، ولكي يتزن لا بد لقيمة Q أن تنقص حتى تساوى K_c، وبالتالي فإن النواتج تقل، ويتجه التفاعل نحو اليسار (المتفاعلات).

مثال (٣٨)

ثابت الإتزان (K_p) عند درجة حرارة (699 ºC) للتفاعل : $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$

هو (55.3)، فإذا تم مزج (0.7 atm) من يوديد الهيدروجين (HI) مع (0.02 atm) من كل من الهيدروجين (H_2) واليود (I_2).

وضح بالحسابات هل المواد الممزوجة في حالة اتزان.

الحل

نحسب رائز التفاعل (Q) ثم نقارن قيمته بـ K_p :

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2}).(P_{I_2})} \Rightarrow Q = \frac{(0.7)^2}{(0.02)\times(0.02)} = 1225$$

ونلاحظ أن $Q > K_p$ لذلك فالمواد ليست في حالة اتزان، وحتى يصل التفاعل الى اتزان لابد لـ Q أن تنخفض بأن ينزاح التفاعل من جهة اليمين (النواتج) الى جهة اليسار (المتفاعلات)، لذلك تقل كمية (HI) وتزداد كميات (H_2, I_2).

مثال (٣٩)

لديك التفاعل التالي : $C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2CO(g)$

فإذا كان ثابت الإتزان لهذا التفاعل يساوي (Kc = 13.8)، فإذا خلط (0.01 M) من CO_2 و (0.01 M) من CO مع كمية من (C)

وضح بالحسابات هل المواد في حالة اتزان.

الحل

نحسب رائز التفاعل (Q) ثم نقارنه بـ K_c كما يلي :

$$Q = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

$$Q = \frac{(0.01)^2}{(0.01)}$$

$$Q = 0.01$$

ويلاحظ أن ($Q < K_c$) لذلك فالمواد ليست في حالة اتزان، ولكي تتزن لا بد لقيمة Q أن تزداد حتى تصل الى قيمة K_c ، ولكي تزداد Q ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) لذلك تزداد كمية CO وتقل كميتا C, CO_2

مثال (٤٠)

لديك التفاعل التالي : $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$

فإذا علمت أن ثابت الإتزان ($K_c = 4.5$)، فإذا مزجت المواد التالية في لتر :

$\left(n_{H_2} = 2\ mol,\ n_{I_2} = 1 mol,\ n_{HI} = 3\ mol\right)$

فهل النظام في حالة اتزان. أثبت ذلك.

الحل

نحسب قيمة Q ثم نقارنها بـ K_c :

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

$$Q = \frac{(3)^2}{(2)(1)} = 4.5$$

وبالتالي فإن ($Q = K_c$) لذلك فالتفاعل في حالة اتزان، ولا يحدث تفاعل، أي أن كميات المواد المتفاعلة والناتجة لا تتغير.

مثال (٤١)

لديك التفاعل التالي : $2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$

فإذا علمت أن ثابت الإتزان له ($K_c = 170$) ، فإذا وضع في إناء سعته (10 L) كمية قدرها :

$$\left(n_{NO_2} = 0.002 \text{ mol},\ n_{N_2O_4} = 0.0015 \text{ mol}\right)$$

هل النظام في حالة اتزان؟ أثبت ذلك.

الحل

نوجد قيمة Q ونقارنها بـ K_c ، مع ملاحظة تحويل المولات الى تراكيز :

$$Q = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

$$Q = \frac{(0.0015/10)}{(0.002/10)^2}$$

$$Q = \frac{(0.00015)}{(0.0002)^2}$$

$$Q = 3750$$

وبالتالي فإن : $Q > K_c$ لذلك حتى يتزن النظام لا بد أن تنخفض قيمة Q وذلك بأن يسير التفاعل نحو اليسار (المتفاعلات)، لذلك تقل كميات (N_2O_4) وتزداد كميات (NO_2) .

تطبيقات على حساب تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عند الإتزان بمعلومية ثابت الإتزان

مثال (٤٢)

يمكن تحضير الهيدروجين من اختزال الماء بأول أكسيد الكربون طبقاً للمعادلة التالية:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

فإذا وضع (1 mol) من المادتين المتفاعلتين في حيز حجمه 50 L وسمح لهما بالتفاعل عند (1000 ºC)، فما **عدد مولات كل مادة في المزيج عند الإتزان؟** علماً بأن $K_c = 0.58$ عند (1000 ºC)

الحل

أولاً نوجد التراكيز الإبتدائية (الأصلية قبل بدء التفاعل) للمواد المتفاعلة :

$$[CO] = \frac{1}{50} = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$[H_2O] = \frac{1}{50} = 0.02 \text{ mol/L}$$

بينما تراكيز المواد الناتجة (قبل بدء التفاعل) : $[CO_2] = [H_2] = 0$

ولتسهيل الحل نعمل جدولاً يبين التراكيز الإبتدائية والتغيرات في التراكيز أثناء التفاعل والتراكيز النهائية عند الإتزان كما يلي:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

التركيز	CO	H_2O	CO_2	H_2
التركيز الإبتدائي	0.02	0.02	0	0
التغير في التركيز	-X	-X	+X	+X
التركيز عند الإتزان	0.02-X	0.02-X	X	X

وبالتالي لإيجاد قيمة X نطبق قانون K_c :

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

$$0.58 = \frac{(X) \, . \, (X)}{(0.02 - X) \, . \, (0.02 - X)}$$

$$0.58 = \frac{(X)^2}{(0.02 - X)^2} \quad \text{(by taking square root)}$$

$$\sqrt{0.58} = \sqrt{\frac{(X)^2}{(0.02 - X)^2}}$$

$$\pm 0.76 = \frac{X}{(0.02 - X)}$$

والرمز $(\pm)$ يدل رياضياً على إمكانية أن تكون قيمة (X) موجبة أو سالبة ولكن هذا غير ممكن كيميائياً لأنه لا يوجد تركيز بالسالب وبالتالي سنأخذ القيمة الموجبة فقط (0.76):

$$0.76 = \frac{X}{(0.02 - X)}$$

$$X = 0.76 \, (0.02 - X)$$

$$X = (0.76 \times 0.02) - (0.76 \times X)$$

$$X = 0.0152 - 0.76X$$

$$X + 0.76\,X = 0.0152$$

$$X(1 + 0.76) = 0.0152$$

$$X \, (1.76) = 0.0152$$

$$X = \frac{0.0152}{1.76} = 8.64 \times 10^{-3}$$

وبالتالي فإن التراكيز عند الإتزان هي :

$$[CO]=[H_2O]= 0.02 - X = 0.02 - 8.64 \times 10^{-3} = 0.01136$$

$$[CO_2]=[H_2] = X = 8.64 \times 10^{-3}$$

ولحساب عدد المولات للمواد السابقة نتبع العلاقة :

$$n = M\ V_L$$

$$n_{CO} = n_{H_2O} = M\ V_L = 0.01136 \times 50 = 0.568\ mol$$

$$n_{CO_2} = n_{H_2} = M\ V_L = 8.64 \times 10^{-3} \times 50 = 0.432\ mol$$

مثال (٤٣)

يمكن تحضير الهيدروجين من اختزال الماء بأول أكسيد الكربون طبقاً للمعادلة التالية:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

فإذا وضع (1 mol) من (CO) ، و 2 mol من (H_2O) في حيز حجمه 50 L وسمح لهما بالتفاعل عند (1000 ºC)، فما عدد مولات كل مادة في المزيج عند الإتزان؟

علماً بأن $K_c = 0.58$ عند (1000 ºC)

الحل

أولاً نوجد التراكيز الإبتدائية (الأصلية قبل بدء التفاعل) للمواد المتفاعلة :

$$[CO] = \frac{1}{50} = 0.02\ mol/L$$

$$[H_2O] = \frac{2}{50} = 0.04\ mol/L$$

بينما تراكيز المواد الناتجة (قبل بدء التفاعل) : $[CO_2]=[H_2]= 0$

ولتسهيل الحل نعمل جدولاً يبين التراكيز الإبتدائية والتغيرات في التراكيز أثناء التفاعل والتراكيز النهائية عند الإتزان كما يلي:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

التركيز	CO	H_2O	CO_2	H_2
التركيز الإبتدائي	0.02	0.04	0	0
التغير في التركيز	-X	-X	+X	+X
التركيز عند الإتزان	0.02 - X	0.04 - X	X	X

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

$$0.58 = \frac{(X)\ .\ (X)}{(0.02 - X)\ .\ (0.04 - X)}$$

$$0.58 = \frac{X^2}{\left(X^2 - 0.06\ X + 8 \times 10^{-4}\right)}$$

$$X^2 = 0.58\left(X^2 - 0.06\ X + 8 \times 10^{-4}\right)$$

$$X^2 = 0.58X^2 - 0.0348X + 0.000464$$

$$X^2 - 0.58X^2 + 0.0348X - 0.000464 = 0$$

$$X^2(1 - 0.58) + 0.0348X - 0.000464 = 0$$

$$0.42X^2 + 0.0348X - 0.000464 = 0$$

وهذه معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة للمجهول (X) وهي من النوع :

$(aX^2 + bX + C = 0)$:

وتحل بالقانون المميز :

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\underbrace{0.42}_{a}X^2 + \underbrace{0.0348}_{b}X - \underbrace{0.000464}_{c} = 0$$

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$X = \frac{-0.0348 \pm \sqrt{(0.0348)^2 - 4\times(0.42)\times(0.000464)}}{2(0.42)}$$

$$X = -0.095$$

$$\text{or } X = +0.012$$

وبأخذ القيمة الموجبة $(X = 0.012)$ يمكن حساب التراكيز كما يلي :

$$[CO] = 0.02 - X = 0.02 - 0.012 = 0.008\ M$$

$$[H_2O] = 0.04 - X = 0.04 - 0.012 = 0.028\ M$$

$$[CO_2] = [H_2] = X = 0.012\ M$$

ولحساب عدد المولات لهذه التراكيز نتبع العلاقة : $n = M \times V$

$$n_{CO} = 0.008 \times 50 = 0.4\ mol$$

$$n_{H_2O} = 0.028 \times 50 = 1.4\ mol$$

$$n_{CO_2} = n_{H_2} = 0.012 \times 50 = 0.6\ mol$$

مثال (٤٤)

لديك التفاعل التالي : $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftarrows H_2O(g) + CO(g)$

إذا كانت قيمة $(K_p = 1.59)$ عند $(986\ ^\circ C)$

فإذا أضيفت الى كمية من بخار الماء ذات ضغط يساوي (5 atm) كميتان من (CO_2) و (H_2) تجعلان الضغط الجزئي لكل منهما يساوي (20 atm) ، و (10 atm) على التوالي، وذلك عند $(986\ ^\circ C)$ **فكم تبلغ الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والناتجة للتفاعل السابق عند حالة الإتزان؟**

الحل

نعمل جدول مشابه للجدول الذي عمل للتراكيز، إلا أنه يعبر عن الكميات بالضغوط

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftarrows H_2O(g) + CO(g)$$

التركيز	H_2	CO_2	H_2O	CO
الضغط الابتدائي	10	20	5 atm	0
التغير في الضغط	-X	-X	+X	+X
الضغط عند الإتزان	10 - X	20 - X	5 + X	X

ولحساب الضغوط الجزئية نوجد قيمة X باستخدام العلاقة التالية :

$$Kp = \frac{P_{H_2O}.P_{CO}}{P_{H_2}.P_{CO_2}}$$

$$1.59 = \frac{(5 + X)\,X}{(10 - X)(20 - X)}$$

$$1.59 = \frac{5X + X^2}{X^2 - 30\,X + 200}$$

$$5\,X + X^2 = 1.59\left(X^2 - 30\,X + 200\right)$$

$$5\,X + X^2 = 1.59\,X^2 - 4.77\,X + 318$$

$$X^2 - 1.59\,X^2 + 5X + 4.77\,X - 318 = 0$$

$$X^2(1 - 1.59) + X(5 + 4.77) - 318 = 0$$

$$\underbrace{-0.59}_{a}\,X^2 + \underbrace{9.77}_{b}\,X - \underbrace{318}_{c} = 0$$

أكمل الحل للمسألة السابقة :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

مثال (٤٥)

يمكن تحضير الهيدروجين من اختزال الماء بأول أكسيد الكربون وفقاً للمعادلة التالية :

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

فإذا علمت أن ثابت الإتزان (K_c) عند درجة حرارة (1000 ºC) يساوي ($K_c = 0.58$)

فإذا وضع (1 mol) من كلا المادتين المتفاعلتين ($n_{CO} = 1\ mol, n_{H_2O} = 1\ mol$) في حيز حجمه (50 L) وسمح لهما بالتفاعل عند (1000 ºC)، فما عدد مولات كل مادة في المزيج عند الإتزان؟

الحل

نقوم بعمل جدول يبين التغير في التراكيز كما يلي :

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

التركيز	[CO]	[H_2O]	[CO_2]	[H_2]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	1/50 = 0.02	1/50 = 0.02	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.02 - X	0.02 -X	X	X

بالتعويض بالتراكيز في ثابت الإتزان :

$$K_c = \frac{[CO_2].[H_2]}{[CO].[H_2O]} \Rightarrow 0.58 = \frac{(X)\,(X)}{(0.02 - X)\,(0.02 - X)}$$

$$0.58 = \frac{X^2}{(0.02 - X)^2} \Rightarrow \sqrt{0.58} = \sqrt{\frac{X^2}{(0.02 - X)^2}}$$

$$0.76 = \frac{X}{(0.02 - X)}$$

$$X = 0.76(0.02 - X)$$

$$X = 0.0152 - 0.76\,X$$

$$X + 0.76\,X = 0.0152$$

$$X\,(1 + 0.76) = 0.0152$$

$$1.76\,X = 0.0152$$

$$\left(\frac{1.76}{1.76}\right) X = \frac{0.0152}{1.76}$$

$$X = 0.0086$$

وبالتالي فإن التراكيز عند الإتزان :

$$[CO] = [H_2O] = 0.02 - X = 0.02 - 0.0086 = 0.0114 \text{ mol/L}$$

$$[CO_2] = [H_2] = X = 0.0086 \text{ mol/L}$$

مثال (٤٦)

لديك التفاعل التالي عند (986 ºC):

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_p = 1.59$$

فإذا أضيفت الى كمية من بخار الماء ذات ضغط يساوي (20 atm) كميتان من :

١) CO_2 ذات ضغط $(P(CO_2) = 5 \text{ atm})$

٢) CO ذات ضغط $(P(CO) = 10 \text{ atm})$

وذلك عند (986 ºC)، فكم تبلغ الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والناتجة للتفاعل السابق عند حالة الإتزان.

الحل

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

الضغط	P(CO)	$P(H_2O)$	$P(CO_2)$	$P(H_2)$
الضغط الجزئي (قبل بدء التفاعل)	10	20	5	0
التغير في الضغط الجزئي	- X	- X	+ X	+ X
الضغط الجزئي عند الإتزان	10 - X	20 - X	5 + X	X

وبتطبيق قانون الضغط :

$$K_p = \frac{\left(P_{(H_2O)}\right)\ (P(CO))}{\left(P_{(H_2)}\right)\left(P_{(CO_2)}\right)}$$

$$1.59 = \frac{(X)(5+X)}{(10 - X)(20 - X)}$$

$$1.59 = \frac{5\,X + X^2}{(X^2 - 30\,X + 200)}$$

$$5X + X^2 = 1.59(X^2 - 30\,X + 200)$$

$$5X + X^2 = 1.59\,X^2 - 47.7\,X + 318$$

$$1.59\,X^2 - X^2 - 47.7\,X - 5\,X + 318 = 0$$

$$0.59\,X^2 - 52.7\,X + 318 = 0$$

وباستخدام قانون المميز لحل المعادلة الأخيرة :

$$X = \frac{-\,b \pm \sqrt{b^2 - 4bc}}{2a}$$

$$\underbrace{0.59}_{a}X^2 - \underbrace{52.7}_{b}X + \underbrace{318}_{c} = 0$$

$$X = \frac{-\,(-\,52.7) \pm \sqrt{(-\,52.7)^2 - 4\times(0.59)\times(318)}}{2(0.59)}$$

$$X = \frac{+\,52.7 \pm \sqrt{2777.29 - 750.48}}{1.18}$$

$$X = \frac{52.7 \pm \sqrt{2026.81}}{1.18}$$

$$X = \frac{52.7 \pm 45.02}{1.18}$$

$$\Rightarrow X = \frac{52.7 + 45.02}{1.18} = 82.8$$

or

$$X = \frac{52.7 - 45.02}{1.18} = 6.51$$

وسنأخذ القيمة الثانية لـ X (X = 6.51) لأن القيمة الأولى (X = 82.8) تجعل القيم (X - 10) و (20 – X) سالبة.

وبالتالي فإنه يمكن حساب الضغوط الجزئية عند الإتزان كما يلي :

$$P_{(H_2)} = 10 - X = 10 - 6.51 = 3.49 \text{ atm}$$

$$P_{(CO_2)} = 20 - X = 20 - 6.51 = 13.49 \text{ atm}$$

$$P_{(H_2O)} = 5 + X = 5 + 6.51 = 11.51 \text{ atm}$$

$$P_{(CO)} = X = 6.51 \text{ atm}$$

مثال (٤٧)

تبلغ قيمة ثابت الإتزان ($K_p = 11.5$) للتفاعل :

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

فإذا وضع غاز PCl_5 في إناء ليتفكك عند (300 ºC)، فإذا كان الضغط الجزئي لـ PCl_5 عند الإتزان يساوي (1.5 atm)، احسب الضغط الجزئي لكل غاز عند الإتزان. ثم احسب الضغط الكلي للغازات عند الإتزان.

الحل

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

الضغط	$P(PCl_5)$, atm	$P(PCl_3)$, atm	$P(Cl_2)$, atm
الضغط الجزئي (قبل التفاعل)	P	0	0
التغير في الضغط الجزئي	- X	+ X	+ X
الضغط الجزئي عند الإتزان	P – X = 1.5	X	X

نحسب قيمة (X) :

$$K_p = \frac{\left(P_{(PCl_3)}\right).\left(P_{(Cl_2)}\right)}{\left(P_{(PCl_5)}\right)}$$

$$11.5 = \frac{X \,.\, X}{1.5}$$

$$11.5 = \frac{X^2}{1.5}$$

$$X^2 = 11.5 \text{ x } 1.5$$

$$X^2 = 17.25$$

$$X = \sqrt{17.25}$$

$$X = 4.15$$

وبالتالي يمكن حساب الضغوط الجزئية كما يلي :

$$P_{(PCl_3)} = P_{(Cl_2)} = X = 4.15 \text{ atm}$$

$$P_{(PCl_5)} = 1.5 \text{ atm}$$

وبالتالي فإن الضغط الكلي :

$$P_{total} = P_{(PCl_5)} + P_{(PCl_3)} + P_{(Cl_2)}$$

$$P_{total} = 1.5 + 4.15 + 4.15$$

$$P_{total} = 9.8 \text{ atm}$$

تطبيقات على حساب ثابت الإتزان (K) بمعلومية تركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة عند الإتزان.

مثال (٤٨)

يتفكك يوديد الهيدروجين عند (458 ºC) طبقاً للمعادلة التالية : $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$

فإذا وضع (4 mol) من (HI) في إناء حجمه (5 L) عند (458 ºC) ووجد أن الإناء يحتوي عند الإتزان على (0.442 mol) من اليود (I_2) فما قيمة ثابت الإتزان K_c؟

الحل

نوجد تراكيز المواد المعطاة في المسألة :

$$[HI] = \frac{4 \text{ mol}}{5} = 0.8M$$

$$[I_2] = \frac{0.442 \text{ mol}}{5} = 0.0884 \text{ M}$$

بعمل الجدول :

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

التركيز	[HI]	[H_2]	[I_2]
التركيز الإبتدائي	0.8	0	0
التغير في التركيز	- 2X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.8 - 2X	X	X = 0.442/5 = 0.0884

ومن المعادلة فإن تركيز H_2 و تركيز I_2 متساويان، وبما أن تركيز I_2 معلوم عند الإتزان = 0.0884 M فإن تركيز H_2 يساويه أي 0.0884 M

أي أنه عند الإتزان فإن : $[H_2] = [I_2] = 0.0884 \text{ mol/L}$

وبالتالي فإن تركيز HI عند الإتزان :

$$[HI] = 0.8 - 2X = 0.8 - (2 \times 0.0884) = 0.6232 \text{ M}$$

ومن قيم التراكيز السابقة يمكن حساب قيمة K_C :

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

$$[H_2]=[I_2]= 0.0884 \text{ M}, \ [HI]= 0.6232M$$

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

$$K_c = \frac{(0.0884)\times(0.0884)}{(0.6232)^2} = 0.0201$$

مثال (٤٩)

مزج (2 mol) من الهيدروجين (H_2) مع (3 mol) من اليود (I_2) في وعاء سعته (10 L)، وعند الإتزان كانت كمية يوديد الهيدروجين (HI) الناتجة عند الإتزان (3.6 mol)

احسب قيمة ثابت الإتزان حسب التفاعل التالي :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$$

الحل

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$$

التركيز	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	$2/10 = 0.2$	$3/10 = 0.3$	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.2 - X	0.3 - X	$2X = 0.36$

ومن الجدول فإن تركيز يوديد الهيدروجين عند الإتزان :

$$[HI] = 0.36$$

ومنه يمكن حساب قيمة X حيث :

$$2X = 0.36$$

$$X = \frac{0.36}{2}$$

$$X = 0.18$$

وبالتالي يمكن حساب التراكيز الأخرى بعد معرفة قيمة X كما يلي :

$$[H_2] = 0.2 - X = 0.2 - 0.18 = 0.02\ mol/L$$

$$[I_2] = 0.3 - X = 0.3 - 0.18 = 0.12\ mol/L$$

وبالتالي يمكن حساب قمة K_c كما يلي :

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

$$K_c = \frac{(0.36)^2}{(0.02) \times (0.12)}$$

$$K_c = 54$$

مثال (٥٠)

إذا وضع مول واحد من الهيدروجين (H_2) مع (0.5 mol) من النيتروجين (N_2) في وعاء سعته (10 L)، فإذا تكون 0.4 mol من النشادر (NH_3) عند الإتزان، فاحسب ثابت الإتزان حسب المعادلة التالية :

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

الحل

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

التركيز	$[H_2]$	$[N_2]$	$[NH_3]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	1/10 = 0.1	0.5/10 = 0.05	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	-3 X	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.1 – 3X	0.05 - X	0.4/10 = 0.04 = 2X

من الجدول فإن تركيز النشادر عند الإتزان :

$$[NH_3] = 0.04 \text{ mol/L}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة X كما يلي :

$$2X = 0.04$$

$$X = \frac{0.04}{2}$$

$$X = 0.02$$

وبالتالي فإنه وبعد حساب قيمة X يمكن حساب بقية التراكيز :

$$[H_2] = 0.1 - 3X$$

$$[H_2] = 0.1 - 3(0.02)$$

$$\Rightarrow [H_2] = 0.04$$

$$[N_2] = 0.05 - X$$

$$[N_2] = 0.05 - 0.02$$

$$\Rightarrow [N_2] = 0.03$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب قيمة K_c كما يلي :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.04)^2}{(0.04)^3 \times (0.03)}$$

$$K_c = 833.33$$

مثال (٥١)

حسب التفاعل التالي : $2NH_3(g) \rightleftarrows 3H_2(g) + N_2(g)$

وضع (0.02 mol) من النشادر NH_3 في وعاء حجمه لتر واحد، وعند الإتزان نتج 0.056 g من N_2، احسب K_c للتفاعل (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

الحل

لا بد أن نحول وزن N_2 (0.056 g) الى مولات باتباع العلاقة التالية :

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{0.056\ g}{2 \times 14\ g/mol} = 2 \times 10^{-3}\ mol$$

وبعمل جدول :

$$2NH_3(g) \rightleftarrows 3H_2(g) + N_2(g)$$

التركيز	$[NH_3]$	$[H_2]$	$[N_2]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.02	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ 3X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.02 – 2X	3X	$2x10^{-3} = 0.002 = X$

من الجدول السابق فإن :

$$[N_2] = 0.002M$$

وبالتالي يمكن حساب بقية التراكيز كما يلي :

$$[NH_3] = 0.02 - 2X$$

$$[NH_3] = 0.02 - 2(0.002)$$

$$\Rightarrow [NH_3] = 0.016\ mol/L$$

$$[H_2] = 3X$$

$$[H_2] = 3(0.002)$$

$$\Rightarrow [H_2] = 6 \times 10^{-3}\ mol/L$$

وبالتالي يمكن حساب K_c للتفاعل كما يلي :

$$2NH_3(g) \rightleftarrows 3H_2(g) + N_2(g)$$

$$K_c = \frac{[H_2]^3 . [N_2]}{[NH_3]^2}$$

$$K_c = \frac{\left(6 \times 10^{-3}\right)^3 \times (0.002)}{(0.016)^2}$$

$$K_c = 1.69 \times 10^{-6}$$

مثال (٥٢)

يحضر الكحول الميثيلي حسب التفاعل التالي : $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_3OH(g)$

إذا وضع (0.2 mol) من CO، و (0.4 mol) من H_2 في وعاء حجمه (2L) عند درجة حرارة (500 K)، ووجد أن المزيج عند حالة الإتزان يحتوي على (0.15 mol) من CO

أ) احسب تركيز كل مادة في إناء التفاعل عند الإتزان. ب) احسب قيمة ثابت الإتزان K_c

ج) احسب كميات المواد عند الإتزان بوحدة المول.

الحل

بعمل جدول للتراكيز :

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_3OH(g)$$

التركيز	[CO]	$[H_2]$	$[CH_3OH]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.2/2 = 0.1	0.4/2 = 0.2	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- 2X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.1 – X	0.2 – 2X	X

من السؤال يتضح أن تركيز [CO] عند الإتزان :

$$[CO] = \frac{0.15}{2}$$

$$[CO] = 0.075 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب قيمة X من عمود (CO) في الجدول أعلاه كما يلي :

$$0.1 - X = 0.075$$

$$X = 0.025 \text{ mol/L}$$

وبالتالي تصبح تراكيز المواد عند الإتزان كما يلي :

$$[CO] = 0.075 \text{ mol/L}$$

$$[H_2O] = 0.2 - 2X = 0.2 - 2(0.025) = 0.15 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3OH] = X = 0.025 \text{ mol/L}$$

ب) ولحساب قيمة ثابت الإتزان :

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO].[H_2O]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.025)}{(0.075)\times(0.15)^2}$$

$$K_c = 14.8$$

ج) ولحساب كميات المواد عند الإتزان بالمولات فإنه نتبع العلاقة التالية :

$$n = M\,V$$

$$n_{CO} = M_{CO}V = 0.075 \times 2 = 0.15 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = M_{H_2O}V = 0.15 \times 2 = 0.3 \text{ mol}$$

$$n_{CH_3OH} = M_{CH_3OH}V = 0.025 \times 2 = 0.05 \text{ mol}$$

مثال (٥٣)

عند درجة حرارة (25 ºC) وضع (0.115 mol) من (O_2) مع (0.02 mol) من (N_2O) في وعاء سعته (1L) وسمح لهما بالتفاعل حسب المعادلة التالية :

$$2N_2O(g) + 3O_2(g) \rightleftarrows 4NO_2(g)$$

فإذا علمت أن عدد مولات NO_2 عند الإتزان تساوي (0.02 mol)

أ) احسب التراكيز عند الإتزان للمواد المتفاعلة أو الناتجة . ب) احسب قيمة ثابت الإتزان K_c.

الحل

التركيز	$[N_2O]$	$[O_2]$	$[NO_2]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.02	0.115	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	- 3X	+ 4X
التركيز عند الإتزان	0.02 – 2X	0.115 – 3X	0.02 = 4X

نحسب قيمة X من العلاقة :

$$[NO_2] = 4X = 0.02$$

$$4X = 0.02$$

$$X = \frac{0.02}{4} = 0.005$$

ومن هنا يمكن حساب التراكيز الأخرى كما يلي :

$$[N_2O] = 0.02 - 2X$$

$$[N_2O] = 0.02 - 2(0.005)$$

$$[N_2O] = 0.02 - 0.01$$

$$\Rightarrow [N_2O] = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$[O_2] = 0.115 - 3X$$

$$[O_2] = 0.115 - 3(0.005)$$

$$\Rightarrow [O_2] = 0.1 \text{ mol/L}$$

ولحساب K_c للتفاعل

$$2N_2O(g) + 3O_2(g) \rightleftarrows 4NO_2(g)$$

$$K_c = \frac{[NO_2]^4}{[N_2O]^2 . [O_2]^3}$$

$$K_c = \frac{(0.02)^4}{(0.01)^2 \times (0.1)^3}$$

$$K_c = 1.6$$

مثال (٥٤)

لديك التفاعل التالي :

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

فإذا وضع في إناء حجمه (5 L) كمية قدرها (0.625 mol) من غاز (N_2O_4) وأصبح تركيزه عند الإتزان (0.075 M)، فاحسب قيمة ثابت الإتزان K_c لهذا التفاعل.

الحل

بعمل جدول التراكيز:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

التركيز	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	0.625/5 = 0.125	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.075 = 0.125 - X	2X

نوجد قيمة X من العلاقة :

$$0.075 = 0.125 - X$$
$$X = 0.125 - 0.075$$
$$X = 0.05$$

وبالتالي لحساب تركيز $[NO_2]$ عند الإتزان :

$$[NO_2] = 2X$$
$$[NO_2] = 2 \times (0.05)$$
$$[NO_2] = 0.1 \text{ mol/L}$$

وبالتالي لحساب قيمة K_c :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$
$$K_c = \frac{(0.1)^2}{(0.075)}$$
$$K_c = 0.133$$

مثال (٥٥)

وضع (1mol) من (HI) في إناء حجمه (1L) ووجد عند الإتزان أن كمية (H_2) تساوي (0.1 mol) ، احسب K_c للتفاعل :

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

الحل

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

التركيز	$[HI]$	$[H_2]$	$[I_2]$
التركيز الأصلي (قبل التفاعل)	1	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	1 – 2X	0.1 = X	X

من الجدول أعلاه ومن قيمة تركيز $[H_2]$ يتضح أن :

$$[H_2] = 0.1 = X$$

وبالتالي فإن التراكيز الأخرى :

$[I_2] = X = 0.1 \text{ mol/L}$

$[HI] = 1 - 2X = 1 - 2\,(0.1) = 0.8 \text{ mol/L}$

وبالتالي فإن قيمة K_c :

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

$$K_c = \frac{(0.1)(0.1)}{(0.8)^2}$$

$$K_c = 0.016$$

مثال (٥٦)

وضع (0.03 mol) من غاز ($COCl_2$) في إناء سعته (1.5 L) وسخن الى (800 K) وعند الإتزان: $COCl_2(g) \rightleftarrows CO(g) + Cl_2(g)$، وجد أن ضغط الغاز (CO) يساوي (0.496)، احسب قيمة ثابت الإتزان K_p

الحل

نحسب عدد مولات CO من قانون الغاز المثالي :

$$P_{CO}V = n_{CO}RT$$

$$n_{CO} = \frac{P_{CO}V}{RT}$$

$$n_{CO} = \frac{0.496 \times 1.5}{0.082 \times 800}$$

$$n_{CO} = 0.0113 \text{ mol}$$

لحساب عدد مولات CO عند الإتزان :

$$P_{CO}V = n_{CO}RT$$

$$n_{CO} = \frac{P_{CO}V}{RT}$$

$$n_{CO} = \frac{0.496 \times 1.5}{0.082 \times 800}$$

$$n_{CO} = 0.0113 \text{ mol}$$

ونوجد تركيز [CO] عند الإتزان كما يلي :

$$[CO] = \frac{n_{CO}}{VL}$$

$$[CO] = \frac{0.0113 \text{ mol}}{1.5 \text{ L}}$$

$$[CO] = 0.00753 \text{ mol/L}$$

وبعمل جدول التراكيز :

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

التركيز	$[COCl_2]$	$[CO]$	$[Cl_2]$
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.03/1.5 = 0.02	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.02 - X	0.00753 = X	X

من الجدول فإن :

$$[CO] = [Cl_2] = 0.00753 = X$$

ومن حساب قيمة X يمكن حساب تركيز $[COCl_2]$:

$$[COCl_2] = 0.02 - X$$

$$[COCl_2] = 0.02 - 0.00753$$

$$[COCl_2] = 0.0125 \text{ mol/L}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة ثابت الاتزان K_c للتفاعل :

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.00753)\times(0.00753)}{(0.0125)}$$

$$K_c = 0.00454$$

ولحساب ثابت الإتزان K_p نحسب أولاً (Δn) :

$$\overbrace{\overbrace{COCl_2(g)}^{n_R = 1} \rightleftharpoons \overbrace{CO(g) + Cl_2(g)}^{n_P = 2}}^{\Delta n = n_P - n_R = 2 - 1 = 1}$$

ثم نتبع القانون :

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

$$K_p = 0.00454 \times (0.082 \times 800)$$

$$K_p = 0.298$$

مثال (٥٧)

وضع مزيج يتكون من : $\left(n_{NO} = 0.1 mol,\ n_{H_2} = 0.05 \text{ mol},\ n_{H_2O} = 0.1 \text{ mol}\right)$

في إناء حجمه (2 L) وكانت معادلة التفاعل هي :

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2H_2O(g)$$

وكان عدد مولات (NO) عند الإتزان (0.07 mol)

أ) إحسب تراكيز المواد عند الإتزان. ب) إحسب قيمة ثابت الإتزان K_c

الحل

بعمل جدول التراكيز:

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows N_2(g) + 2H_2O(g)$$

التركيز	[NO]	[H_2]	[N_2]	[H_2O]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.1/2 = 0.05	0.05/2 = 0.025	0	0.1/2 = 0.05
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	- 2X	+ X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.05 – 2X	0.025 – 2X	X	0.05 + 2X

في المسألة أعطينا [NO] عند الإتزان ويساوي (0.07 mol) وبتحويلها الى تركيز :

$$[NO] = \frac{0.07\ mol}{2\ L} = 0.035\ mol/L$$

وهذه القيمة تساوي (0.05 – X) وبالتالي يمكن حساب قيمة X كما يلي :

$$0.05 - 2X = 0.035$$

$$2X = 0.05 - 0.035$$

$$2X = 0.015$$

$$X = 7.5 \times 10^{-3}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب بقية التراكيز كما يلي :

$$[NO] = 0.035\ mol/L$$

$$[H_2] = 0.025 - 2X = 0.025 - 2(0.0075) = 0.01\ mol/L$$

$$[N_2] = X = 0.0075\ mol/L$$

$$[H_2O] = 0.05 + 2X = 0.05 + 2(0.0075) = 0.065\ mol/L$$

ولحساب قيمة K_c :

$$K_c = \frac{[N_2][H_2O]^2}{[NO]^2[H_2]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.0075)\times(0.065)^2}{(0.035)^2\times(0.01)^2}$$

$$K_c = 258.67$$

مثال (٥٨)

عند تسخين (0.2 mol) من غاز (NOBr) في وعاء حجمه لتر واحد عند (77 ºC) كانت نسبة تفكك هذا الغاز عند الإتزان (9.4%) طبقاً للمعادلة التالية :

$$2NOBr(g) \rightleftarrows 2NO(g) + Br_2(g)$$

احسب قيمة ثابت الإتزان K_c.

الحل

بعمل جدول التراكيز :

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

التركيز	[NOBr]	[NO]	[Br_2]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.2	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ 2X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.2 – 2X	2X	X

بما أن تركيز [NOBr] يساوي (0.2 mol/L)، وبما أن عدد مولات (NOBr) الإبتدائية = 0.2 mol، وبما أن التفكك منها فقط هو 9.4 %، لذلك فإن عدد مولات (NOBr) الناتجة من التفكك :

$$n_{NOBr} = \frac{(\text{moles of NOBr before reaction}) \times (\text{percent of NOBr formed})}{100}$$

$$n_{NOBr} = \frac{0.2 \text{ mol} \times 9.4}{100}$$

$$n_{NOBr} = 0.0188 \text{ mol}$$

وهذه القيمة تعادل (2X) وبالتالي لحساب X :

$$2X = 0.0188$$

$$X = \frac{0.0188}{2}$$

$$X = 0.0094 \text{ mol}$$

وهذا العدد من المولات يعبر أيضاً عن التركيز لأن حجم الوعاء يساوي 1 L :

$$[X] = 0.0094 / 1 = 0.0094 \text{ mol/ L}$$

وبالتالي يمكن حساب التراكيز عند الإتزان كما يلي :

$$[NOBr] = 0.2 - 2(0.0094)$$

$$\Rightarrow [NOBr] = 0.1812 \text{ mol/L}$$

$$[NO] = 2X = 2(0.0094)$$

$$\Rightarrow [NO] = 0.0188 \text{ mol/L}$$

$$[Br_2] = X$$

$$\Rightarrow [Br_2] = 0.0094 \text{ mol/L}$$

ويمكن حساب حينئذ K_c للتفاعل :

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

$$K_c = \frac{[NO]^2[Br_2]}{[NOBr]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.0188)^2 \times (0.0094)}{(0.1812)^2}$$

$$K_c = 1.012 \times 10^{-4}$$

مثال (٥٩)

وضعت عينة مقدارها (0.025 mol) من غاز ($COCl_2$) في وعاء سعته (1.0 L) عند (400 ºC) عند الإتزان تحلل 16% من $COCl_2$ حسب المعادلة : $COCl_2(g) \rightleftarrows CO(g) + Cl_2(g)$

احسب ثابتي الإتزان K_p, K_c عند 400 ºC

الحل

$$COCl_2(g) \rightleftarrows CO(g) + Cl_2(g)$$

التركيز	$[COCl_2]$	$[CO]$	$[Cl_2]$
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.025	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.025 - X	X	X

نحسب عدد مولات $COCl_2$ المتفككة كالتالي :

$$n_{COCl_2} = \frac{(\text{moles of } COCl_2 \text{ before reaction}) \times (\text{percent of } COCl_2 \text{ formed})}{100}$$

$$n_{COCl_2} = \frac{0.025 \text{ mol} \times 16}{100}$$

$$n_{COCl_2} = 0.004 \text{ mol}$$

وهذه القيمة هي نفسها تركيز $[COCl_2]$ الإبتدائي ، لأن حجم الوعاء يساوي (1 L).

ولحساب التراكيز :

$$[COCl_2] = 0.025 - X$$

$$[COCl_2] = 0.025 - 0.004$$

$$\Rightarrow [COCl_2] = 0.021 \text{ M}$$

$$[CO] = [Cl_2] = X = 0.004 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن قيمة K_c :

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.004)(0.004)}{(0.021)}$$

$$K_c = 7.62 \times 10^{-4}$$

ولحساب قيمة K_p من العلاقة :

$$\underbrace{\overbrace{COCl_2(g)}^{n_R = 1} \rightleftarrows \overbrace{CO(g) + Cl_2(g)}^{n_P = 2}}_{\Delta n = n_P - n_R = 2 - 1 = 1}$$

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

$$K_p = 7.62 \times 10^{-4}(0.082 \times 673)$$

$$K_p = 0.042$$

مثال (٦٠)

وجد أن (0.05 mol) من غاز (N_2O_4) في وعاء حجمه لتر واحد، تفكك بنسبة 14.1 % عند 25°C طبقاً للمعادلة : $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

احسب : ١) تركيز مواد التفاعل عند الإتزان ٢) قيمة كل من K_p, K_c

الحل

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

التركيز	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.05	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.05 - X	2X

ونسبة N_2O_4 المتفككة 14.1% وهذه النسبة بالمولات هي :

$$n_{N_2O_4} = \frac{(\text{moles of } N_2O_4 \text{ before reaction}) \times (\text{percent of } N_2O_4 \text{ formed})}{100}$$

$$n_{N_2O_4} = \frac{0.05 \times 14.1}{100} = 7.05 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[N_2O_4] = \frac{n_{N_2O_4}}{V} = \frac{7.05 \times 10^{-3}}{1L} = 7.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

وهذه كمية N_2O_4 المتفككة وهي نفسها قيمة X

وبالتالي فإن تراكيز المواد عند الإتزان :

$$[N_2O_4] = 0.05 - X$$

$$[N_2O_4] = 0.05 - 0.00705$$

$$\Rightarrow [N_2O_4] = 0.043 \text{ mol/L}$$

$$[NO_2] = 2X = 2 \times 0.00705 = 0.0141 \text{ mol/L}$$

ولحساب K_c نتبع العلاقة :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.014)^2}{(0.043)} = 0.00456$$

ولحساب K_p نتبع العلاقة :

$$\underbrace{\overbrace{N_2O_4(g)}^{n_R = 1} \rightleftharpoons \overbrace{2NO_2(g)}^{n_P = 2}}_{\Delta n = 2 - 1 = 1}$$

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

$$K_p = 4.56 \times 10^{-3} \times (0.082 \times 298) = 0.111$$

مثال (٦١)

يتفكك يوديد الهيدروجين عند (458 ºC) طبقاً للمعادلة التالية: $2HI(g) \rightleftarrows H_2(g) + I_2(g)$

فإذا وضع (4 mol) من (HI) في إناء حجمه (5 L) عند (458 ºC) ووجد أن الإناء يحتوي عند الإتزان على $(n(I_2) = 0.442\ mol)$ فما قيمة ثابت الإتزان K_c؟

الحل

$$2HI(g) \rightleftarrows H_2(g) + I_2(g)$$

التركيز	[HI]	$[H_2]$	$[I_2]$
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	4/5 = 0.8	0	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- 2X	+ X	+ X
التركيز عند الإتزان	0.8 – 2X	X	0.442/5 = 0.09 = X

ومن الجدول فإن قيمة (X = 0.09) وبالتالي يمكن حساب التراكيز عند الإتزان كما يلي :

$$[HI] = 0.8 - 2X = 0.8 - 2(0.09) = 0.62$$

$$[H_2] = [I_2] = 0.09$$

ولحساب قيمة K_c :

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

$$K_c = \frac{(0.09) \times (0.09)}{(0.62)^2} = 0.021$$

مثال (٦٢)

يتفاعل (0.25 mol) من الهيدروجين، مع (0.18 mol) من اليود في مفاعل (وعاء التفاعل) حجمه (1 L) عند درجة حرارة (465 ºC) فإذا تكون (0.308 mol) من يوديد الهيدروجين عند الإتزان :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

عند درجة حرارة (465 ºC) ، احسب K_p, K_c لهذا التفاعل.

الحل

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

التركيز	$[H_2]$	$[I_2]$	[HI]
التركيز الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.25	0.18	0
التغير في التركيز (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ 2X
التركيز عند الإتزان	0.25 – X	0.18 – X	2X = 0.308

وبالتالي فإن قيمة X يمكن أن تحسب من الصف الأخير (من عمود [HI]) كما يلي :

$$2X = 0.308$$

$$X = \frac{0.308}{2}$$

$$X = 0.154$$

وبالتالي يمكن حساب تراكيز المواد الأخرى عند الإتزان :

$$[H_2] = 0.25 - 0.154 = 0.096$$

$$[I_2] = 0.18 - 0.154 = 0.026$$

$$[HI] = 0.308$$

وبالتالي فيمكن حساب قيمة K_c كما يلي :

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

$$K_c = \frac{(0.308)^2}{(0.096)\times(0.026)}$$

$$K_c = 38$$

ولحساب قيمة K_p :

$$\underbrace{\overbrace{H_2(g) + I_2(g)}^{n_R = 2} \rightleftharpoons \overbrace{2HI(g)}^{n_P = 2}}_{\Delta n = 0}$$

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

$$K_p = K_c(RT)^0$$

$$K_p = K_c = 38$$

مثال (٦٣)

وضع (0. 57 atm) من غاز الكلور مع (0.56 atm) من غاز أول أكسيد الكربون في إناء، وحدث بينهما تفاعل، وعند الإتزان كان الضغط الكلي لمزيج الغازات المتفاعلة والناتجة هو (0.73 atm)، فاحسب ثابت الإتزان K_p، علماً بأن التفاعل الحادث تمثله المعادلة التالية :

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

الحل

في هذه المسألة سنعامل الضغوط تماماً كمعاملة التراكيز كما في المسائل السابقة.

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

الضغط	P(CO)	$P(Cl_2)$	$P(COCl_2)$
الضغط الأصلي (قبل بدء التفاعل)	0.56	0.57	0
التغير في الضغط (أثناء التفاعل)	- X	- X	+ X
الضغط عند الإتزان	0.56 - X	0.57 - X	X

وفي المسألة فقد أعطينا الضغط الكلي عند الإتزان ، وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية فإن هذا الضغط الكلي هو عبارة عن مجموع الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة والناتجة عند الإتزان :

$$P_t = \left(P_{(CO)}\right) + \left(P_{(Cl_2)}\right) + \left(P_{(COCl_2)}\right)$$

$$0.73 = (0.56 - X) + (0.57 - X) + (X)$$

$$0.73 = 0.56 - X + 0.57 - X + X$$

$$0.73 = (0.56 + 0.57) + (-X - \cancel{X} + \cancel{X})$$

$$0.73 = 1.13 - X$$

$$X = 1.13 - 0.73$$

$$X = 0.4$$

ومن قيمة X فإنه يمكن إيجاد قيمة الضغوط عند الإتزان :

$$P_{(CO)} = 0.56 - X$$

$$P_{(CO)} = 0.56 - 0.4$$

$$\Rightarrow P_{(CO)} = 0.16 \text{ atm}$$

$$P_{(Cl_2)} = 0.57 - X$$

$$P_{(Cl_2)} = 0.57 - 0.4$$

$$\Rightarrow P_{(Cl_2)} = 0.17 \text{ atm}$$

$$P_{(COCl_2)} = X$$

$$\Rightarrow P_{(COCl_2)} = 0.4 \text{ atm}$$

وبالتالي يمكن حساب K_p :

$$K_p = \frac{P_{(COCl_2)}}{P_{(CO)} \cdot P_{(Cl_2)}}$$

$$K_p = \frac{(0.4)}{(0.16) \times (0.17)}$$

$$K_p = 14.7$$

مثال (٦٤)

حسب التفاعل التالي : $2NO_2(g) \rightleftarrows 2NO(g) + O_2(g)$

وضع (1 atm) من NO_2 في دورق عند درجة حرارة T، وبعد أن وصل الى حالة اتزان أصبح الضغط داخل الدورق (1.4 atm)، احسب K_p

الحل

الضغط	$P(NO_2)$, atm	$P(NO)$, atm	$P(O_2)$, atm
الضغط الجزئي (قبل بدء التفاعل)	1	0	0
التغير في الضغط الجزئي	- 2X	+ 2X	+ X
الضغط الجزئي عند الإتزان	1 – 2X	2X	X

ووفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية فإن :

$$P_t = \left(P_{(NO_2)}\right) + \left(P_{(NO)}\right) + \left(P_{(O_2)}\right)$$

$$1.4 = (1 - 2X) + (2X) + (X)$$

$$1.4 = 1 - 2X + 2X + X$$

$$1.4 = 1 + X$$

$$X = 1.4 - 1$$

$$X = 0.4$$

وبالتالي يمكن إيجاد ضغوط الغازات عند الإتزان :

$$P_{(NO_2)} = 1 - 2X$$

$$P_{(NO_2)} = 1 - (2 \times 0.4)$$

$$\Rightarrow P_{(NO_2)} = 0.2 \text{ atm}$$

$$P_{(NO)} = 2X$$

$$P_{(NO)} = 2 \times 0.4$$

$$\Rightarrow P_{(NO)} = 0.8 \text{ atm}$$

$$P_{(O_2)} = X$$

$$\Rightarrow P_{(O_2)} = 0.4 \text{ atm}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة K_p كالآتي :

$$K_p = \frac{\left(P_{(NO)}\right)^2 \cdot \left(P_{(O_2)}\right)}{\left(P_{(NO_2)}\right)^2}$$

$$K_p = \frac{(0.8)^2 \times (0.4)}{(0.2)^2}$$

$$K_p = 6.4$$

مثال (٦٥)

سخن إناء حجمه لتر واحد حتى (375 °K)، ووضع فيه (3.509 g) من SO_2Cl_2:

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftarrows SO_2(g) + Cl_2(g)$$

١) احسب الضغط الكلي داخل الإناء قبل تفكك SO_2Cl_2 (الكتل الذرية : S = 32, O = 16, Cl = 35.5)

٢) احسب قيمة K_p علماً بأن الضغط عند الإتزان (1.43 atm)

الحل

١) الضغط الكلي في الإناء قبل تفكك SO_2Cl_2 يقصد به ضغط SO_2Cl_2 :

وبتطبيق القانون العام للغازات :

$$P_{SO_2Cl_2} V = n_{SO_2Cl_2} RT$$

$$P_{SO_2Cl_2} = \frac{n_{SO_2Cl_2} RT}{V} \Rightarrow P_{SO_2Cl_2} = \frac{\left(\frac{m_{SO_2Cl_2}}{Mw_{SO_2Cl_2}}\right) RT}{V}$$

$$P_{SO_2Cl_2} = \frac{\left(\frac{3.509}{135}\right) \times 0.082 \times 375}{1} \Rightarrow P_{SO_2Cl_2} = 0.799 atm \approx 0.8 atm$$

٢) لحساب قيمة K_p نضع جدولاً من أجل حساب الضغوط الجزئية عند الإتزان :

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftarrows SO_2(g) + Cl_2(g)$$

الضغط	$P(SO_2Cl_2)$, atm	$P(SO_2)$, atm	$P(Cl_2)$, atm
الضغط الجزئي (قبل التفاعل)	0.8	0	0
التغير في الضغط الجزئي	- X	+ X	+ X
الضغط الجزئي عند الإتزان	0.8 - X	X	X

ولحساب قيمة X نحسب الضغط الكلي :

$$P_{total} = P_{(SO_2Cl_2)} + P_{(SO_2)} + P_{(Cl_2)}$$

$$1.43 = (0.8 - X) + (X) + (X)$$

$$1.43 = 0.8 - X + X + X$$

$$1.43 = 0.8 + X$$

$$X = 1.43 - 0.8$$

$$X = 0.63$$

ومن حساب قيمة X يمكن حساب الضغوط الجزئية كما يلي :

$$P_{(SO_2Cl_2)} = 0.8 - X \oplus$$

$$P_{(SO_2Cl_2)} = 0.8 - 0.63$$

$$P_{(SO_2Cl_2)} = 0.17 \text{ atm}$$

$$P_{(SO_2)} = P_{(Cl_2)} = X = 0.63 \text{ atm}$$

وبالتالي يمكن حساب K_p كما يلي :

$$K_p = \frac{(P_{SO_2})(P_{Cl_2})}{(P_{SO_2Cl_2})}$$

$$K_p = \frac{(0.63)\times(0.63)}{(0.17)}$$

$$K_p = 2.33$$

مثال (٦٦)

وضع في إناء مسخن حتى (1100 K) كميات من غازين بحيث يكون الضغط الجزئي لكل منهما ($P(SO_2) = 1.0$ atm, $P(O_2) = 0.5$ atm) ، وعند الإتزان كان الضغط الكلي للمزيج (1.35 atm) ، فاحسب ثابت الإتزان K_p عند (1100 K) وفق المعادلة التالية :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$$

الحل

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$$

الضغط	$P(SO_2)$, atm	$P(O_2)$, atm	$P(SO_3)$, atm
الضغط الجزئي (قبل التفاعل)	1	0.5	0
التغير في الضغط الجزئي	- 2X	- X	+ 2X
الضغط الجزئي عند الإتزان	1 – 2X	0.5 – X	2X

نحسب أولاً قيمة X في الصف الأخير في الجدول ثم نوجد بعدها الضغوط الجزئية لكل غاز عند الإتزان :

$$P_t = P_{(SO_2)} + P_{(O_2)} + P_{(SO_3)}$$

$$1.35 = (1 - 2X) + (0.5 - X) + (2X)$$

$$1.35 = 1 - 2X + 0.5 - X + 2X$$

$$1.35 = 1 + 0.5 - 2X + 2X - X$$

$$1.35 = 1.5 - X$$

$$X = 1.5 - 1.35$$

$$X = 0.15$$

وبالتالي فإن الضغوط الجزئية عند الإتزان :

$$P_{(SO_2)} = 1 - 2X$$

$$P_{(SO_2)} = 1 - (2 \times 0.15)$$

$$P_{(SO_2)} = 0.7 \text{ atm}$$

$$P_{(O_2)} = 0.5 - X$$

$$P_{(O_2)} = 0.5 - 0.15$$

$$P_{(O_2)} = 0.35 \text{ atm}$$

$$P_{(SO_3)} = 2X$$

$$P_{(SO_3)} = 2 \times 0.15$$

$$P_{(SO_3)} = 0.3 \text{ atm}$$

ويمكن بذلك حساب قيمة K_p كما يلي :

$$K_p = \frac{\left(P_{SO_3}\right)^2}{\left(P_{SO_2}\right)^2 . \left(P_{O_2}\right)}$$

$$K_p = \frac{(0.3)^2}{(0.7)^2 \times (0.35)}$$

$$K_p = 0.525$$

مثال (٦٧)

حسب التفاعل التالي : $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$

فإذا وجد عند الإتزان أن كميات المواد هي :

$(n_{HI} = 0.09\ mol,\ \ n_{H_2} = 0.025\ mol,\ n_{I_2} = 0.005\ mol)$

فأوجد الكمية الأصلية للهيدروجين واليود قبل التفاعل.

الحل

نلاحظ في السؤال أن حجم وعاء التفاعل لم يذكر من أجل التعبير بالتركيز، لذلك سنعبر في الجدول التفصيلي بعدد المولات كما يلي :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

التركيز	$n(H_2)$, atm	$n(I_2)$, atm	$n(HI)$, atm
عدد المولات الأصلي (قبل التفاعل)	nH_2	nI_2	0
التغير في عدد المولات	- X	- X	+ 2X
عدد المولات عند الإتزان	$nH_2 - X = 0.025$	$nI_2 - X = 0.005$	$2X = 0.09$

نوجد قيمة X :

$$2X = 0.09$$

$$X = \frac{0.09}{2}$$

$$X = 0.045$$

وبالتالي يمكن إيجاد التراكيز الأصلية لـ (H_2, I_2) :

$$n_{H_2} - X = 0.025$$

$$n_{H_2} - 0.045 = 0.025$$

$$n_{H_2} = 0.045 + 0.025$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = 0.07\ mol$$

$$n_{I_2} - X = 0.005$$

$$n_{I_2} - 0.045 = 0.005$$

$$n_{I_2} = 0.045 + 0.005$$

$$\Rightarrow n_{I_2} = 0.05$$

مثال (٦٨)

إذا حدث تفاعل بين الهيدروجين والنيتروجين وفق المعادلة التالية :

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

وقد وجد أن كميات المواد عند الإتزان بالمول هي :

$$(n_{NH_3} = 4\ mol,\ \ n_{H_2} = 9\ mol,\ \ n_{N_2} = 3\ mol)$$

فأوجد الكمية الأصلية للهيدروجين والنيتروجين قبل التفاعل.

الحل

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

عدد المولات	$n(H_2)$	$n(N_2)$	$n(NH_3)$
عدد المولات الأصلي (قبل التفاعل)	nH_2	nN_2	0
التغير في عدد المولات	$-3X$	$-X$	$+2X$
عدد المولات عند الإتزان	$nH_2 - 3X = 9$	$nN_2 - X = 3$	$nNH_3 = 2X = 4\ mol$

نحسب قيمة X من العمود الخاص بالنشادر كما يلي :

$$n_{NH_3} = 2X = 4$$

$$X = \frac{4}{2} = 2$$

وبالتالي يمكن حساب عدد مولات (H_2, N_2) الإبتدائية :

$$n_{H_2} - 3X = 9$$

$$n_{H_2} - 3\times 2 = 9$$

$$n_{H_2} - 6 = 9$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = 6 + 9 = 15$$

$$n_{N_2} - X = 3$$

$$n_{N_2} - 2 = 3$$

$$n_{N_2} = 2 + 3$$

$$\Rightarrow n_{N_2} = 5$$

موضع الإتزان
Equilibrium Position

هو تعبير على مدى انحراف أو انزياح الإتزان الكيميائي ناحية تكوين المواد الناتجة أو ناحية تكوين المواد المتفاعلة.

العوامل المؤثرة على ثابت الإتزان الكيميائي
Factors Affecting Chemical Equilibrium

لا تتغير قيمة ثابت الإتزان الكيميائي إلا بتغيير درجة الحرارة فقط.

مبدأ لو شاتلييه
Le Chatelier's Principle

وهو مبدأ منسوب الى العالم الفرنسي هنري لويس لو شاتلييه (١٨٥٠- ١٩٣٦م) والذي توصل إليه عام (١٨٨٤ م) وينص على أنه:

- **"حينما يختل توازن نظام كيميائي معين بفعل مؤثر خارجي فإن هذا النظام سينحرف موضع الإتزان فيه نحو الإتجاه المعاكس لفعل المؤثر الخارجي".**

وذلك في محاولة لإبطال مفعول هذا المؤثر الخارجي ومن ثم إعادة الإتزان مرة ثانية.

أو :

- "إذا أثر مؤثر خارجي (مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة) على تفاعل ما في حالة اتزان، فإن هذا التفاعل يسير في الإتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر، حيث يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة".

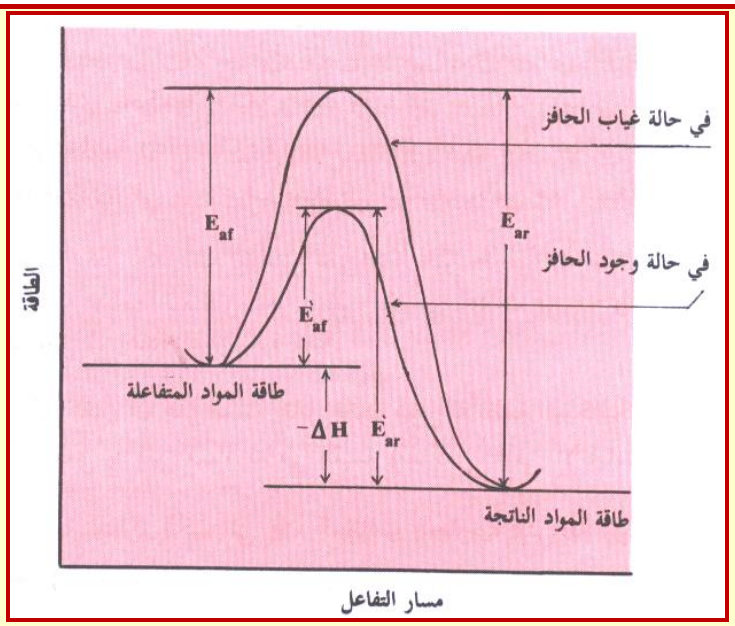
وهذا المبدأ يمكن القول أنه يقابل قانون نيوتن للأنظمة الميكانيكية والذي ينص على أن :
" لكل فعل رد فعل مساو له في القيمة ومعاكس له في الإتجاه".
وتنحصر المؤثرات الخارجية التي قد تؤدي الى الإخلال بالإتزان في ما يلي:

١) إضافة حافز. ٢) تغيير درجة الحرارة. ٣) تغيير التركيز. ٤) تغيير الضغط.

١) تأثير إضافة العامل المساعد (العامل الحفاز) على موضع الإتزان
The Effect of A Catalyst on the Position of Equilibrium

أهمية إضافة الحافز لأي تفاعل :

يؤدي الحافز الى زيادة سرعة التفاعل نتيجة لخفض طاقة تنشيط التفاعل (شكل ١٩ و ٢٠). وفي التفاعل المتزن كيميائياً فإن إضافة الحافز سيزيد من سرعتي التفاعلين المباشر والمعاكس



شكل (١٩) : مخطط الطاقة لتفاعل كيميائي عكسي في حالة وجود حافز وفي حالة غيابه حيث يختلفان في طاقة التنشيط فقط.

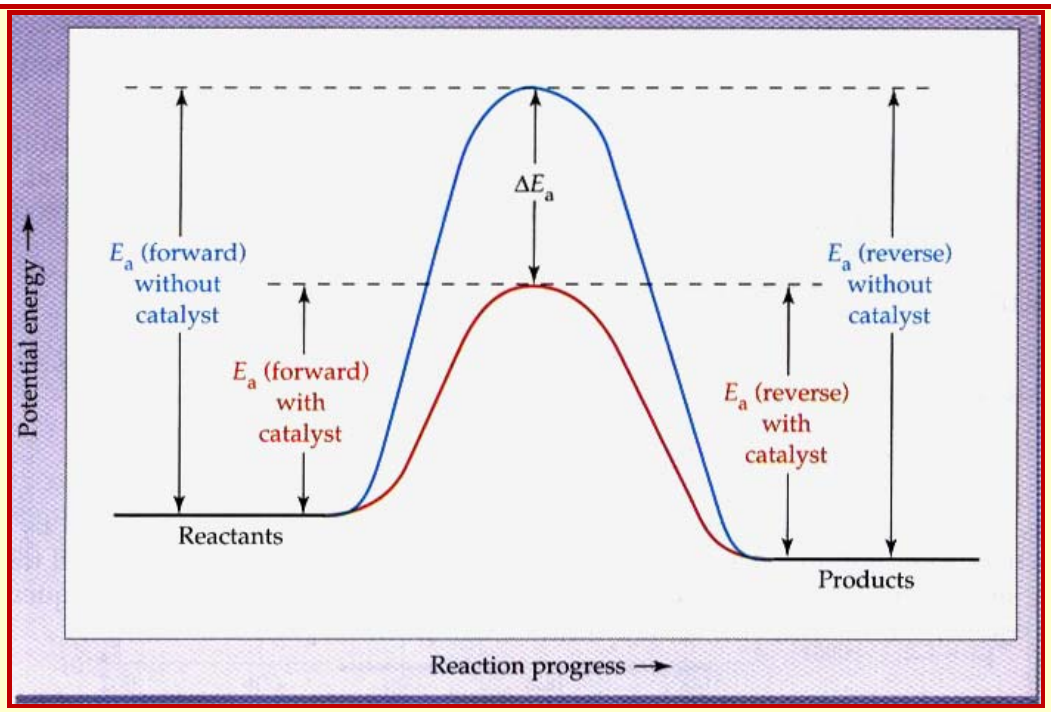


Fig. 20 : Potential energy profiles for a reaction whose activation energy is lowered by the presence of a catalyst. The activation energy for the catalyzed pathway (red curve) is lower than that for the uncatalyzed pathway (blue curve) by an amount ΔE_a. The catalyst lowers the activation energy barrier for the forward and reverse reactions by exactly the same amount. The catalyst therefore accelerates the forward and reverse reactions by the same factor, and the composition of the equilibrium mixture is unchanged.

فيلاحظ من الشكل أن حاجز الطاقة للتفاعل المباشر قد انخفض بنفس مقدار انخفاض حاجز الطاقة للتفاعل المعاكس وبالتالي فإن الفرق في طاقة التنشيط بغياب وبوجود حافز للتفاعل المباشر (ΔE_{af}) وللتفاعل المعاكس (ΔE_{ar}) سيكون متساوياً أي:

$$(\Delta E_{af}) = (\Delta E_{ar})$$

حيث أن :

$$\Delta E_{af} = E_{af} - E'_{af}$$

$$\Delta E_{ar} = E_{ar} - E'_{ar}$$

وبالتالي "تؤدي إضافة حافز الى تفاعل عكسي $(\rightleftarrows)$ الى حدوث نفس الإنخفاض في طاقتي تنشيط التفاعلين المتعاكسين ومنه الى زيادة سرعتي هذين التفاعلين بنفس المقدار ومنه الى زيادة ثابتي سرعتي هذين التفاعلين بنفس المقدار الأمر الذي يعني أنه لا يؤدي الى تغيير قيمة ثابت الإتزان"
وهذا يعني أن الإتزان سيبقى كما كان قبل إضافة الحافز **فهو لا يغير قيمة ثابت الإتزان كما أنه لا يغير موقع الإتزان**، والنتيجة الختامية هي أن دور الحافز يقتصر فقط على تقليل الزمن اللازم للوصول الى حالة الإتزان.

مثال (٦٩)

التفاعل التالي :

$$CH_3COOH(L) + C_2H_5OH(L) \xrightleftharpoons{HCl} CH_3COOC_2H_5(L) + H_2O(L)$$

هذا التفاعل قد يتطلب أسابيع لكي يحدث، قبل أن يصل الى حالة الإتزان، ولكن عند إضافة (HCl) والذي يعمل كعامل حفاز، فإن هذا التفاعل يصل الى حالة الإتزان في زمن أقل بكثير، وفي الوقت نفسه، تبقى تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ثابتة، لا تتأثر ولا تتغير، كما يبقى موضع الإتزان دون تغير.

٢) تأثير تغيير درجة الحرارة على الإتزان
The Effect of Temperature Change on Equilibrium

يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة سرعة التفاعل الكيميائي، ولقد حددت معادلة أرهينيوس العلاقة بين درجة حرارة التفاعل وثابت سرعة التفاعل :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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

ومنها يمكن ملاحظة أن قيمة ثابت سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع درجة الحرارة.
حيث :
K : ثابت سرعة التفاعل
A : ثابت يعرف بمعامل التردد.
E_a : طاقة التنشيط للتفاعل بوحدة الجول
R : ثابت الغازات العام $(8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1})$
T : درجة الحرارة المطلقة بوحدة (K)

العلاقة بين ثابت الإتزان (K) ودرجة الحرارة:

تعطى العلاقة حسب معادلة فانت هوف (Van't Hoff) عند ضغط ثابت وحجم ثابت كما يلي :

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant}$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta E^\circ}{RT} + \text{constant}$$

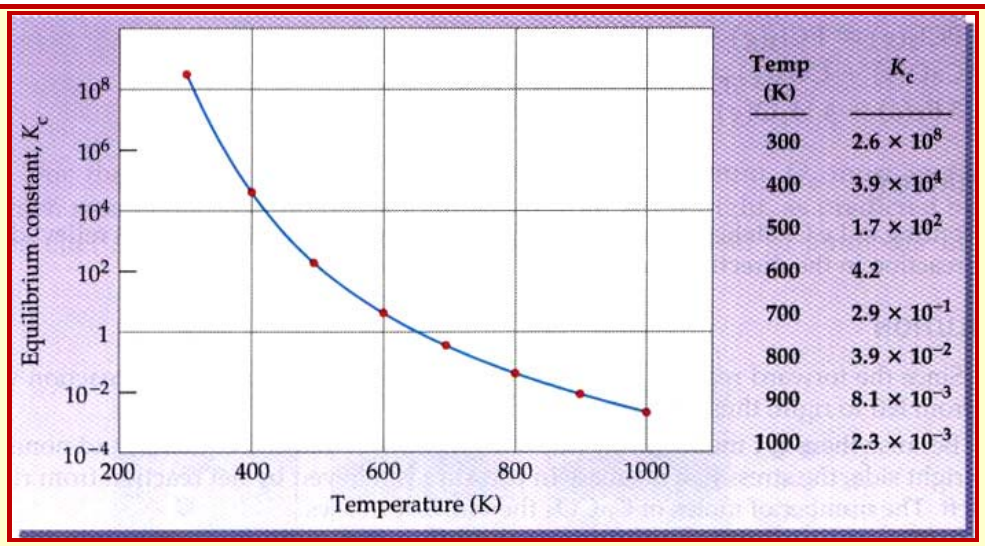
(ΔE°): حرارة التفاعل عند حجم ثابت، (ΔH°) حرارة التفاعل عند ضغط ثابت.

وعندما $(\Delta n = 0)$ فإن $(\Delta H^\circ = \Delta E^\circ)$ أو $(K_p = K_c)$

والمعادلتان السابقتان تبين أن تغيير درجة الحرارة لا بد وأن يغير من قيمة ثابت الإتزان (K).

أما الكيفية التي تتغير بها قيمة (K) بتغير درجة الحرارة فيمكن تحريها واستيضاحها من مبدأ لو شاتلييه، لذلك لا بد من معرفة هل التفاعل طارد للحرارة (exothermic) حيث تكون قيمة (ΔH) سالبة أم ماصاً للحرارة (Endothermic) حيث تكون قيمة (ΔH) موجبة.

Equilibrium constants, Kc, for various reactions		
	Temperature, K	**Kc**
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$	300	
	500	
	1000	
$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$	300	
	500	
	1000	
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	298	
	500	
	700	
$2BrCl \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$	300	
	500	
	1000	
$2HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$	100	
	500	
	1000	
$F_2(g) \rightleftharpoons 2F(g)$	500	
	1000	
	1200	
$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2Cl(g)$	1000	
	1200	
$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$	1000	
	1200	
$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$	800	
	1000	
	1200	



Temp (K)	K_c
300	2.6×10^8
400	3.9×10^4
500	1.7×10^2
600	4.2
700	2.9×10^{-1}
800	3.9×10^{-2}
900	8.1×10^{-3}
1000	2.3×10^{-3}

Fig. 21 : Temperature dependence of the equilibrium constant for the reaction $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$. Note the Kc is plotted on a logarithmic scale and decreases by a factor of 10^{11} on raising the temperature from 300 K to 1000 K.

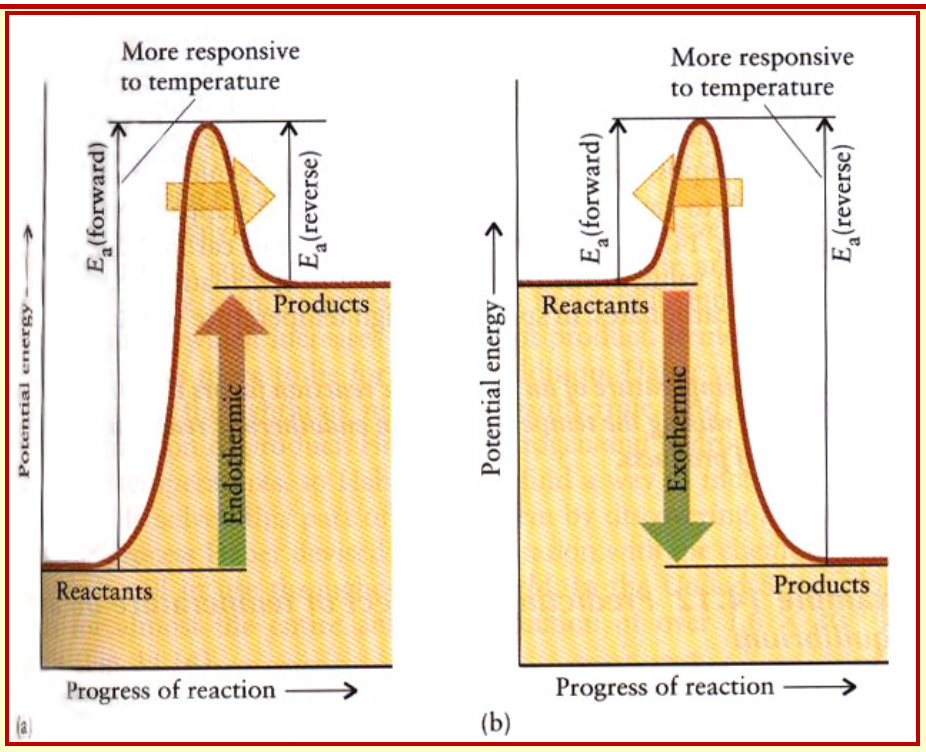


Fig. 22 :
a) The activation energy for an endothermic reaction is larger in the forward direction than in the reverse direction, so the rate of the forward reaction is more sensitive to temperature, and the equilibrium shifts toward products as the temperature is raised.
b) The opposite is true for an exothermic reaction : the reverse reaction is more sensitive to temperature. In this case, the equilibrium shifts toward reactants as the temperature is raised.

مثال (٧٠)

$$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows CH_4(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H = -206.1\ kJ$$

المعادلة تبين أن الحصول على الميثان يرافقه حرارة، مما يتسبب تغيير درجة الحرارة في إزاحة موضع الإتزان في الإتجاه الذي يقلل من أثر هذا التغيير.

١) **فإذا رفعت درجة الحرارة** فإن التفاعل ينحرف نحو اليسار، مكوناً مزيداً من المواد المتفاعلة وممتصاً بذلك كمية الحرارة. وهذا يؤدي الى انخفاض قيمة ثابت الإتزان K

٢) **إذا خفضت درجة الحرارة** فإن الإتزان سينزاح نحو اليمين مكوناً مزيداً من المواد الناتجة ومؤدياً الى انطلاق مزيد من الطاقة الحرارية للتغلب على النقص الذي أحدث في درجة الحرارة، وهذا يؤدي الى ارتفاع قيمة ثابت الإتزان K

مثال (٧١)

إذا كانت قيمة ثابت اتزان ما $K = 2.45 \times 10^2$ عند درجة حرارة معينة، ثم أصبحت قيمته (K = 3.92) عند رفع درجة الحرارة، فإن معنى ذلك أن ازدياد درجة الحرارة حرف موضع الإتزان نحو اليسار. **وهذا يعني أن التفاعل طارد للحرارة**، لذلك اتجه نحو اليسار ليمتص الحرارة الزائدة.

ويمكن تبسيط هذا التأثير لدرجة الحرارة على قيمة ثابت الإتزان كما يلي :

١) في التفاعلات الماصة للحرارة :

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \qquad \Delta H = +$$

سنعتبر كمية الحرارة في التفاعل الماص للحرارة كأنها أحد المواد المتفاعلة :

فحينئذ تكتب المعادلة على الصورة :

$$aA + bB + \Delta H \rightleftarrows cC + dD$$

ومن المعادلة السابقة الماصة للحرارة :

أ) فإن زيادة درجة الحرارة تجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان (K).

ب) بينما انخفاض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان (K).

٢) في التفاعلات الطاردة للحرارة :

$$cC + dD \rightleftarrows aA + bB \qquad \Delta H = -$$

سنعتبر كمية الحرارة كأنها أحد المواد الناتجة، لذلك يمكن كتابة المعادلة على الصورة :

$$cC + dD \rightleftarrows aA + bB + \Delta H$$

ومن المعادلة السابقة الطاردة للحرارة فإن :

١) **رفع درجة الحرارة** يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) وبالتالي تنخفض قيمة ثابت الإتزان.

٢) **بينما خفض درجة الحرارة** يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان.

ويمكن تلخيص أثر زيادة درجة الحرارة أو نقصانها على موضع الإتزان وثابت الإتزان بالجدول (٩):

جدول (٩)

التأثير	تفاعلات طاردة للحرارة	تفاعلات ماصة للحرارة
زيادة درجة الحرارة	ينزاح موضع الإتزان نحو اليسار فتقل تراكيز المواد الناتجة وتقل قيمة ثابت الإتزان	ينزاح موضع الإتزان الى اليمين، فتزداد تراكيز المواد الناتجة وتزداد قيمة ثابت الإتزان.
انخفاض درجة الحرارة	ينزاح موضع الإتزان نحو اليمين فتزداد تراكيز المواد الناتجة وتزداد قيمة ثابت الإتزان	ينزاح موضع الإتزان نحو اليسار فتقل تراكيز المواد الناتجة وتقل قيمة ثابت الإتزان.

أو بشكل أكثر توضيحاً :

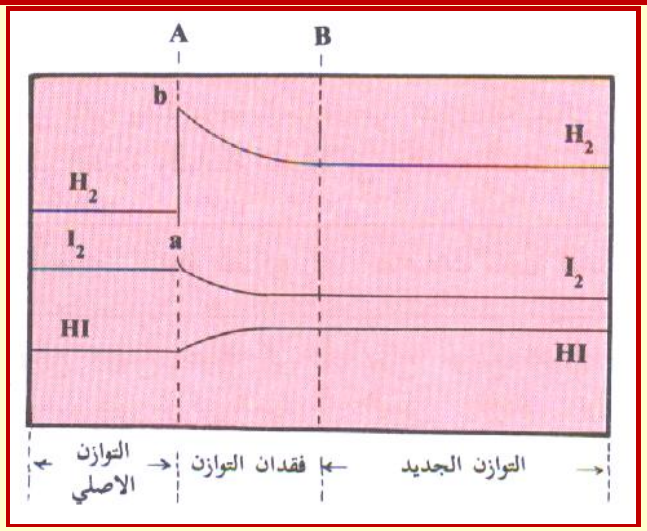
العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة الإتزان	قيمة ثابت الإتزان
زيادة درجة الحرارة	طارد للحرارة $(\Delta H < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	تقل
نقص درجة الحرارة		ينزاح الإتزان نحو اليمين	تزداد
زيادة درجة الحرارة	ماص للحرارة $(\Delta H > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	تزداد
نقص درجة الحرارة		ينزاح الإتزان نحو اليسار	تقل
زيادة درجة الحرارة	لا ماص ولا طارد $(\Delta H = 0)$	لا يؤثر	لا يؤثر
نقص درجة الحرارة			

٣) تأثير تغيير التركيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الإتزان

The Effect of Concentration Change on Equilibrium

مثال توضيحي :

زيادة كمية الهيدروجين تؤدي الى ازدياد تركيزه في المزيج عما كان عليه عند الإتزان، فينزاح موضع الإتزان نحو اليمين، **بينما ثابت الإتزان لن يتغير**، لأن النظام يستعيد حالة الإتزان مرة أخرى، لكن بموضع توازن جديد تزداد عنده تراكيز النواتج وتتناقص تراكيز المتفاعلات عما كانت عليه لحظة إحداث تغير في التركيز (شكل ٢٣).



شكل (٢٣) : أثر زيادة تركيز الهيدروجين على موضع الإتزان الكيميائي لتفاعل تكوين يوديد الهيدروجين.

وبقياس Q :

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

نجد أن $Q < K$ الأمر الذي يحتم انحراف موضع الإتزان الى اليمين، ويستمر هذا الإنحراف الى أن تصبح : $Q = K$

وبنفس الطريقة لو قللت كمية الهيدروجين فإن موضع الإتزان سينزاح الى اليسار وثابت الإتزان لن يتغير.

مثال توضيحي :

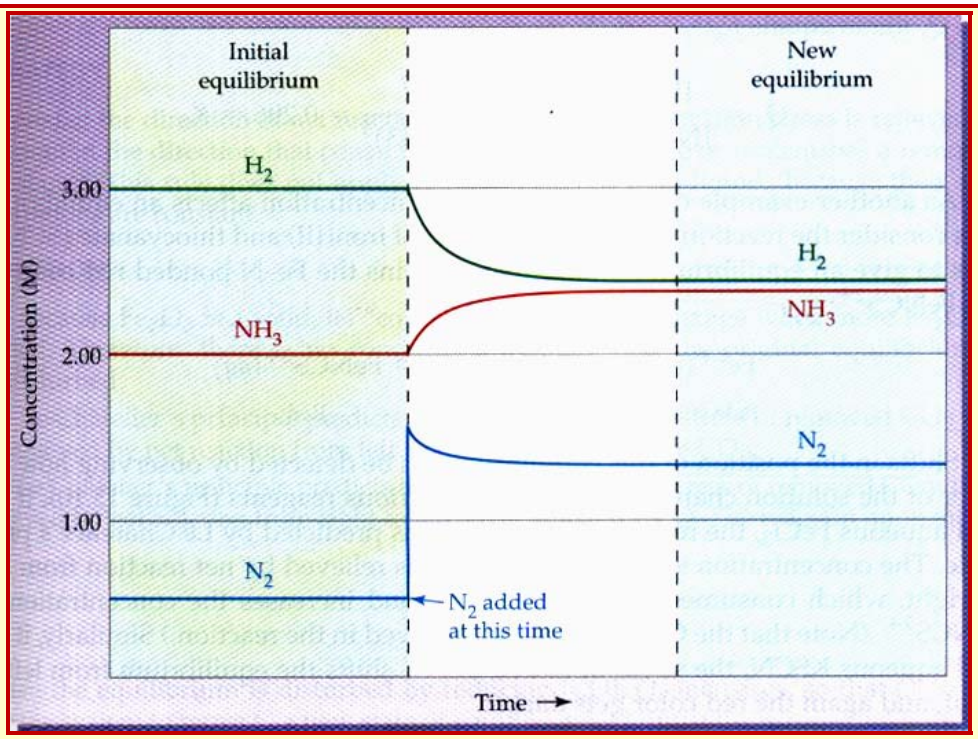


Fig. 24 : Effect of concentration changes on the equilibrium $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

An increase in the N_2 or H_2 concentration or a decrease in the NH_3 concentration shifts the equilibrium from left to right. A decrease in the N_2 or H_2 concentration or an increase in the NH_3 concentration shifts the equilibrium from right to left.

مثال توضيحي :

تتحلل ثيوسيانات الحديد $[Fe(SCN)_3]$ في الماء لتعطي محلولاً لونه أحمر نسبة لوجود الأيونات $(FeSCN^{2+})$. أن الإتزان بين الأيون الغير متفكك $(FeSCN^{2+})$ والأيونات الأخرى (SCN^-) و (Fe^{2+}) يعطي بالعلاقة :

$$\underbrace{FeSCN^{2-}(aq)}_{\text{أحمـــر}} \rightleftharpoons \underbrace{Fe^{3+}(aq)}_{\text{أصـــفر باهـــت}} + \underbrace{SCN^{-}(aq)}_{\text{عـديم اللـون}}$$

- إذا أضفنا ثيوسيانات الصوديوم (NaSCN) لهذا المحلول، فإن المؤثر الخارجي المستخدم في هذا النظام المتزن سوف يكون في شكل زيادة في تركيز أيونات الثيوسيانات (SCN^-) (الناتج من تفكك NaSCN) :

$$NaSCN \longrightarrow Na^+ + SCN^-$$

ولإزالة هذا المؤثر الخارجي، فإن بعض أيونات الحديد (Fe^{3+}) تتفاعل مع أيونات الثيوسيانات المضافة (SCN^-) الأمر الذي ينقل الإتزان من اليمين الى اليسار:

$$\underbrace{FeSCN^{2-}(aq)}_{\text{أحمر}} \longleftarrow \underbrace{Fe^{3+}(aq)}_{\text{أصفر باهت}} + \underbrace{SCN^-(aq)}_{\text{عديم اللون}}$$

وبالتالي فإن لون المحلول الأحمر يزداد.

- وبالمثل، إذا أضفنا نترات الحديد $[Fe(NO)_3]$ للمحلول الأصلي:

$$Fe(NO_3)_3 \longrightarrow Fe^{3+} + NO_3^-$$

فإن لون المحلول الأحمر يتعمق أيضاً نسبة لأن أيونات الحديد (Fe^{3+}) الإضافية (الناتجة من تحلل $[Fe(NO_3)_3]$ سوف ينقل الإتزان من اليمين الى اليسار أيضاً.

$$\underbrace{FeSCN^{2-}(aq)}_{\text{أحمر}} \longleftarrow \underbrace{Fe^{3+}(aq)}_{\text{أصفر باهت}} + \underbrace{SCN^-(aq)}_{\text{عديم اللون}}$$

- افترض أننا أضفنا قليلاً من حمض الأكساليك ($H_2C_2O_4$) للمحلول الأصلي يتحلل حمض الأكساليك في الماء ليكون أيونات الأكسالات $C_2O_4^{2-}$:

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow C_2O_4^{2-} + 2H^+$$

وأيونات الأكسالات تتحد مع أيونات الحديد بقوة لتكون أيونات $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ المستقرة ذات اللون الأصفر وذلك بإزالة أيونات الحديد الثلاثي الحرة من المحلول :

$$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Fe(C_2O_4)_3^{3-}$$

يستدعي هذا وحدات إضافية من $FeSCN^{2-}$ لكي تتحلل حتى تعوض النقص الذي حدث في تركيز أيونات الحديد الثلاثي الحرة، الأمر الذي يدعو الإتزان للإنتقال من اليسار الى اليمين.

$$\underbrace{FeSCN^{2-}(aq)}_{\text{أحمر}} \longrightarrow \underbrace{Fe^{3+}(aq)}_{\text{أصفر باهت}} + \underbrace{SCN^-(aq)}_{\text{عديم اللون}}$$

وبالتالي فإن لون المحلول يتغير الى الأصفر نسبة لتكون أيونات $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

وتؤكد هذه التجربة وجود كل المتفاعلات والنواتج عند الإتزان بشكل ثابت في تركيزها، زيادة تراكيز النواتج (Fe^{3+}, SCN^-) ينقل الإتزان الى اليسار بينما نجد أن نقصان تركيز الناتج Fe^{3+} ينقل الإتزان الى اليمين. تتفق كل هذه النتائج مع تنبؤات قاعدة لوشاتلييه.

مثال توضيحي :

ويمكن أن نرى تطبيقاً لمبدأ لوشاتلييه في فهم أصل تآكل الأسنان. فميناء الأسنان يتكون من مادة عديمة الذوبان تسمى هيدروكسي أباتيت $Ca_5(PO_4)_3OH$ hydroxyapatite

وتسمى عملية إذابة هذه المادة من الأسنان بإزالة المعدن demineralization، ويسمى تكوينها بإعادة التعدين remineralization

وفي الفم يوجد الإتزان التالي :

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \underset{\text{remineralization}}{\overset{\text{demineralization}}{\rightleftharpoons}} 5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$$

الذي يتم تثبيته حتى في الأسنان السليمة. إلا أنه عند امتصاص السكر وتخمره ينتج (H^+) الذي يؤدي الى اختلال الإتزان أعلاه وذلك باتحاد (H^+) مع (OH^-) لتكوين الماء، وكذلك اتحاد (H^+) مع (PO_4^{3-}) لتكوين (HPO_4^{2-}).

وتسبب إزالة (OH^-, PO_4^{3-}) ذوبان المزيد من $Ca_5(PO_4)_3OH$ مما يؤدي الى تآكل الأسنان.

وتساعد إضافة الفلور على منع التآكل باستبدال OH^- في الهيدروكسي أباتيت فتنتج مادة $Ca_5(PO_4)_3F$ المقاومة تماماً لهجوم الأحماض.

مثال (٧٢)

إذا علمت أن ($K_c = 2.37 \times 10^{-3}$) عند درجة حرارة معينة للتفاعل :

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

وإذا كانت التراكيز المولارية عند الإتزان هي :

$$[H_2] = 8.8\ M$$

$$[N_2] = 0.683M$$

$$[NH_3] = 1.05\ M$$

وإذا سحبت كمية من النشادر بحيث انخفض تركيزه الى (0.774 M)، فما أثر ذلك على الإتزان؟

نحسب قيمة رائز التفاعل Q حيث التركيز تصبح :

$$[H_2] = 8.8\ M,$$

$$[N_2] = 0.683M,$$

$$[NH_3] = 0.774\ M$$

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 . [N_2]}$$

$$Q = \frac{(0.774)^2}{(8.8)^3 \times (0.683)} = 1.29 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow Q < Kc$$

وهذا يعني أن التفاعل سينحرف نحو اليمين من أجل الوصول الى حالة الإتزان من جديد ولكن بموضع توازن مختلف.

ويمكن تلخيص أثر زيادة أونقصان التركيز لكل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة على الإتزان الكيميائي (الموضع الثابت) عند ثبوت درجة الحرارة بالجدول (١٠) :

جدول (١٠)

التأثير	المواد المتفاعلة	المواد الناتجة
زيادة التركيز	ينزاح موضع الإتزان الى اليمين (النواتج) ولا تتغير قيمة الثابت.	ينزاح موضع الإتزان الى اليسار (المتفاعلات)، ولا تتغير قيمة الثابت.
انخفاض التركيز	ينزاح موضع الإتزان الى اليسار (المتفاعلات)، ولا تتغير قيمة الثابت.	ينزاح موضع الإتزان الى اليمين (النواتج) ولا تتغير قيمة الثابت.

أو بشكل أكثر وضوحاً :

العامل المؤثر	حالة الإتزان	قيمة ثابت الإتزان
زيادة تركيز المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليمين	لا تتغير
زيادة تركيز النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
نقص تركيز المتفاعلات	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
نقص تركيز النواتج	ينزاح الإتزان نحو اليمين	

٣) تأثير تغيير الضغط والحجم على الإتزان
Effect of Pressure and Volume Changes on Equilibrium

يؤدي التغير في الحجم الى تغير في الضغط، عند ثبوت درجة الحرارة. لذلك نتوقع بطريقة منطقية، **أن الزيادة في الضغط الخارجي على نظام ما يجب أن تفضل أي تغيير يؤدي الى حجم أصغر (قانون بويل). ولا نتوقع أن يكون للتغيرات في الضغط أي تأثير واضح على موضع الإتزان في التفاعلات التي بها جميع المواد المتفاعلة أو النواتج مواد صلبة أو سوائل، لأن هذه المظاهر (الصلبة والسائلة) فعلياً غير قابلة للإنضغاط**. إلا أنه يمكن أن يكون لتغيرات الضغط تأثيرات بالغة على الإتزانات المتضمنة لتفاعلات تنتج أو تستهلك غازات.

مثال (٧٣)

$$\underbrace{3H_2(g) + N_2(g)}_{n_R = 4} \rightleftharpoons \underbrace{2NH_3(g)}_{n_P = 2}$$

١) عند زيادة الضغط فإن التفاعل وفقاً لمبدأ لوشاتلييه سينحرف نحو الإتجاه الذي يزيل أثر الزيادة في الضغط أي في الإتجاه الذي يقلل من ضغط النظام.

ومن التفاعلات أعلاه يتضح أن تفاعل (H_2) مع (NH_3) لتكوين النشادر(NH_3) يؤدي الى تقليل عدد الجزيئات الغازية في النظام، فمقابل تكوين جزيئين من النشادر تختفي أربعة جزيئات من المواد المتفاعلة الأمر الذي يسبب خفضاً في الضغط، **وبالتالي فزيادة الضغط تجعل موضع الإتزان ينزاح نحو اليمين (نحو عدد الجزيئات الأقل) أي الى النواتج.**

٢) عند تقليل الضغط على النظام سيزيح موضع الإتزان نحو اليسار، لأن هذه الإزاحة تؤدي الى زيادة عدد الجزيئات الغازية في المزيج وبالتالي الى زيادة الضغط.

توضيح أثر الضغط :

نفترض أن الضغط قد ازداد بمقدار يؤدي الى تقليل الحجم الى نصف ما كان عليه (العلاقة بين الضغط والحجم عكسية وفقاً لقانون بويل) ، فإن هذه الزيادة ستجعل تراكيز هذه المواد ضعف تراكيزها عند الإتزان:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 . [N_2]}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{([NH_3])^2}{(2[H_2])^3 . (2\times[N_2])}$$

$$Q = \frac{2^2}{2^3 \times 2} \times \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]}$$

$$Q = \frac{4}{28 \times 2} \times K_c$$

$$Q = \frac{1}{4} K_c$$

$$Q < K_c$$

وهذا يعني أن موضع الإتزان سينحرف الى اليمين إلى أن يصل التفاعل الى حالة الإتزان من جديد وتصبح عندها: $Q = Kc$

وبالتالي فإن أثر تغيير الضغط يكون على موضع الإتزان دون إحداث أي تغيير في قيمة ثابت الإتزان.

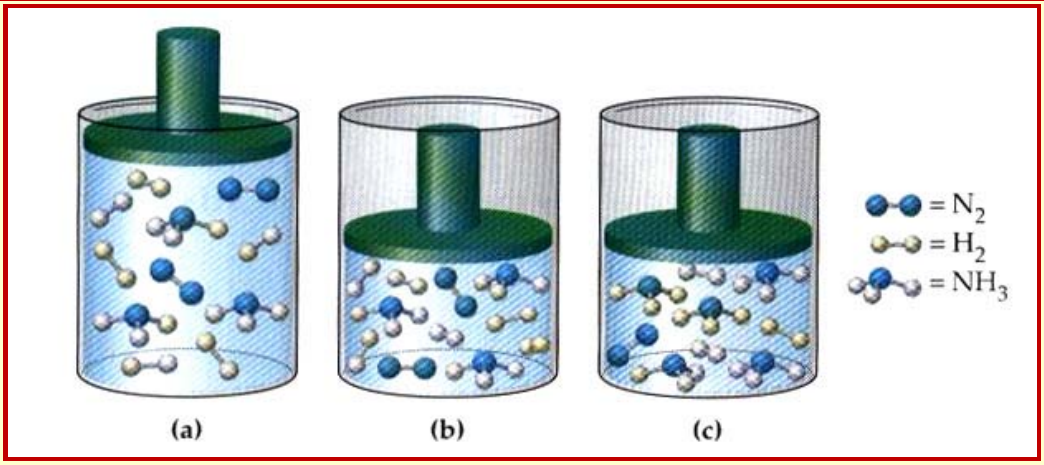


Fig. 25 : Qualitative effect of pressure and volume on the equilibrium $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$

a) A mixture of gaseous N_2, H_2, and NH_3 at equilibrium.

b) When the pressure is increased by decreasing the volume, the mixture is no longer at equilibrium $(Q_c < K_c)$.

c) Net reaction occurs from left to right, decreasing the total number of gaseous molecules until equilibrium is re-established ($Q_c = K_c$).

مثال (٧٤)

$$NO(g) + O_3(g) \rightleftarrows NO_2(g) + O_2(g)$$

زيادة الضغط بمقدار يخفض الحجم الى النصف يؤدى الى مضاعفة تراكيز المواد المتوازنة:

$$K_c = \frac{[NO_2].[O_2]}{[NO].[O_3]}$$

$$Q = \frac{(2[NO_2]) \times (2[O_2])}{(2[NO]) \times (2[O_3])}$$

$$Q = \frac{2 \times 2}{2 \times 2} \times \frac{[NO_2].[O_2]}{[NO].[O_3]}$$

$$Q = \frac{2 \times 2}{2 \times 2} \text{ x } K_c$$

$$Q = K_c$$

وهذا يعني أن زيادة الضغط لن تؤثر على موضع الإتزان، لكون مجموع أسس البسط يساوي مجموع أسس المقام.

ونفس الشيء يقال في حالة التفاعل : $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$

ومن هنا نستنتج أن أثر زيادة الضغط أو نقصانه على نظام في حالة اتزان لن يكون له أثر على موضع الإتزان إذا تساوت معاملات المواد الغازية الناتجة مع معاملات المواد الغازية المتفاعلة وذلك في معادلة الإتزان الكيميائي.

إضافة غاز خامل Addition of An Inert Gas

إذا أدخل غاز خامل (لا يتفاعل) (مثل الهيليوم He) في وعاء تفاعل (مثل الحديد الصلب ذو الحجم الثابت) يحتوي على غازات أخرى في حالة اتزان، فإنه سيسبب زيادة في الضغط الكلي في الوعاء (وتقليل الكسور المولية للغازات المتفاعلة والناتجة). إلا أن هذا النوع من زيادة الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان لأنه لن يغير الضغوط الجزئية (الضغط الجزئي للغاز عبارة عن كسره المولي في الضغط الكلي) أو تركيزات أي من المواد الموجودة أصلاً.

ويمكن تلخيص تأثير زيادة ونقصان الضغط على الإتزان الكيميائي بالجدول (١١) :

جدول (١١)

الأثر	تفاعلات عدد مولات المتفاعلات والنواتج متساو $n_R = n_P$	تفاعلات عدد مولات المتفاعلات والنواتج غير متساو $n_R \neq n_P$
زيادة الضغط	لا يتغير موضع الإتزان لا إلى اليمين ولا إلى اليسار ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان	ينزاح الإتزان الى الجهة ذات عدد المولات الأقل ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان.
نقصان الضغط	لا يتغير موضع الإتزان لا إلى اليمين ولا إلى اليسار ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان	ينزاح الإتزان الى الجهة ذات عدد المولات الأكثر ولا تتغير قيمة ثابت الإتزان.

أو بشكل أكثر تفصيلاً

العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة الإتزان	ثابت الإتزان
زيادة الضغط	$(\Delta n > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	لا تتغير قيمة ثابت الإتزان
زيادة الضغط	$(\Delta n < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط	$(\Delta n > 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليمين	
نقص الضغط	$(\Delta n < 0)$	ينزاح الإتزان نحو اليسار	
زيادة الضغط	$(\Delta n = 0)$	لا يؤثر	
نقص الضغط	$(\Delta n = 0)$	لا يؤثر	

واختصار هذا الجدول أنه :

- عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة (يمين أو يسار – نواتج أو متفاعلات) التي فيها عدد المولات الغازية الأقل.
- وعند نقصان الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية الأكثر.
- وعند تساوي عدد المولات الغازية في النواتج وعدد المولات الغازية في المتفاعلات فإن الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان زاد أو نقص.

مثال (٧٥)

حدد لكل من التفاعلات التالية أثر زيادة الضغط على النظام في الإتزانات الكيميائية التالية :

$$1.....CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

$$2.....2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$$

$$3.....C(graphite) + S_2(g) \rightleftharpoons CS_2(g)$$

الحل

سنرمز لعدد مولات النواتج بالرمز n_P ، ولعدد مولات المتفاعلات بالرمز n_R

التفاعل الأول :

$$\underbrace{CO(g) + Cl_2(g)}_{n_R = 2} \rightleftarrows \underbrace{COCl_2(g)}_{n_P = 1}$$

وحيث أن : $(n_P < n_R)$ لذلك ينحرف موضع الإتزان نحو اليمين (نحو عدد المولات الأقل) أي جهة النواتج.

التفاعل الثاني :

$$\underbrace{2H_2S(g)}_{n_R = 2} \rightleftarrows \underbrace{2H_2(g) + S_2(g)}_{n_P = 3}$$

$(n_P > n_R)$ لذلك ينحرف موضع الإتزان نحو اليسار (نحو عدد المولات الأقل) أي جهة المتفاعلات.

التفاعل الثالث :

$$\underbrace{C(graphite) + S_2(g)}_{n_R = 1} \rightleftarrows \underbrace{CS_2(g)}_{n_P = 1}$$

$n_P = n_R$ لذلك لا يتغير موضع الإتزان بزيادة الضغط.

أما بالنسبة لثابت الإتزان فإنه لن يتغير في جميع الحالات الثلاث السابقة.

مثال (٧٦)

لديك التفاعل المتزن التالي : $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftarrows SO_3(g)$

فما أثر زيادة من O_2 على موضع الإتزان وعلى ثابت الإتزان.

الحل

عند إضافة مزيد من O_2 فإن الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) ولا يؤثر على قيمة ثابت الإتزان .

مثال (٧٧)

ما أثر مضاعفة الضغط الكلي (إنقاص حجم الوعاء الى النصف) على حالة الإتزان حسب مبدأ لو شاتلييه : $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows CH_4(g) + H_2O(g)$

الحل

$$\overbrace{CO(g) + 3H_2(g)}^{n_R = 4} \rightleftarrows \overbrace{CH_4(g) + H_2O(g)}^{n_P = 2}$$

عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى جهة اليمين (النواتج) لأن عدد المولات أقل، وذلك ليقلل من أثر زيادة الضغط. لذلك تتفاعل كمية من CO مع كمية من H_2 لإنتاج زيادة من CH_4 و H_2O حتى تعود حالة الإتزان.

مثال (٧٨)

ما أثر إنقاص درجة الحرارة على الإتزان حسب مبدأ لو شاتلييه :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g) + 46\ kCal$$

الحل

التفاعل السابق طارد للحرارة، وبالتالي فإنقاص درجة الحرارة يعني اتجاه التفاعل نحو اليمين (النواتج) يعني زيادة النواتج، وبالتالي يتفاعل SO_2 و O_2 ليعطي مزيداً من SO_3، وبذلك تزداد قيمة ثابت الإتزان.

مثال (٧٩)

لديك التفاعل التالي : $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -91.3\ kJ$

فما تأثير ما يلي على كمية النشادر المتكونة : ١) زيادة درجة الحرارة ٢) خفض درجة الحرارة

الحل

١) **زيادة درجة الحرارة :** تقل كمية (NH_3) لأن الإتزان سينزاح من اليمين (النواتج) الى اليسار (المتفاعلات).

٢) **خفض درجة الحرارة** : تزداد كمية النشادر (NH_3) لأن الإتزان سينزاح من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).

مثال (٨٠)

ما أثر زيادة درجة الحرارة على تفاعل متزن طارد للحرارة :

١) اتجاه الإتزان. ٢) كميات المواد ٣) ثابت الإتزان.

الحل

١) **اتجاه الإتزان** : ينزاح الإتزان نحو اليسار (المتفاعلات).

٢) **كميات المواد** : تزداد المتفاعلات وتقل النواتج.

٣) **ثابت الإتزان** : تقل قيمته.

مثال (٨١)

حسب التفاعل التالي : $2NO(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2N_2O(g)$

وجد أن قيمة (K_p) تساوي (1.6×10^{12}) عند (298 K)، وتساوي (1.7×10^{8}) عند (273 K)، فما ذا يعني هذا الإنخفاض : هل التفاعل ماص أم طارد للحرارة.

الحل

كون قيمة (K_p) قلت بانخفاض درجة الحرارة فهذا يعني أن التفاعل أعلاه ماص للحرارة لذلك عندما انخفضت درجة الحرارة انزاح نحو اليسار (المتفاعلات).

$$2NO(g) + O_2(g) + \Delta H \rightleftharpoons 2N_2O(g)$$

مثال (٨٢)

التفاعل التالي في حالة اتزان : $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

وجد أن قيمة K_c عند (2000 ºK) تساوي (4.08×10^{-4})، و (K_c) عند (2500 ºK) تساوي (3.60×10^{-3})، فماذا يعني هذا؟

الحل

بزيادة درجة الحرارة فإن قيمة (K_c) زادت مما يعني أن التفاعل ماص للحرارة.

$$N_2(g) + O_2(g) + \Delta H \rightleftharpoons 2NO(g)$$

مثال (٨٣)

إذا علمت أن ثابت الإتزان لتفاعل ما عند (400 ºC) يساوي (0.4) وعند (600 ºC) يساوي (0.06) فهل التفاعل ماص أم طارد للحرارة.

الحل

زيادة درجة الحرارة للتفاعل في السؤال خفضت من قيمة ثابت الإتزان، مما يعني أن التفاعل طارد للحرارة.

مثال (٨٤)

إذا علمت أن : $\Delta H = -182\ kJ$ $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$

فما أثر زيادة درجة الحرارة على اتجاه الإتزان للتفاعل التالي:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

الحل

التفاعل الأول طارد للحرارة :

$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g) + 182\ kJ$$

وبما أن التفاعل الثاني عكسه إذاً فهو ماص للحرارة

$$N_2(g) + O_2(g) + 182\ kJ \rightleftharpoons 2NO(g)$$

وبالتالي فزيادة درجة الحرارة للتفاعل الثاني يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (نحو النواتج).

مثال (٨٥)

لديك التفاعل المتزن التالي : $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + 6H_2O(g)$

كيف تتأثر كمية النشادر (NH_3) بكل مما يلي :

أ) إضافة كمية من الأكسجين (O_2)

ب) إزالة المتكون من النيتروجين (N_2)

ج) إضافة كمية من النيتروجين (N_2)

د) نقصان حجم الوعاء

الحل

$$\overbrace{4NH_3(g) + 3O_2(g)}^{n_R = 7} \rightleftarrows \overbrace{2N_2(g) + 6H_2O(g)}^{n_P = 8}$$

أ) **إضافة كمية من الأكسجين (O_2)** : ينزاح الإتزان نحو النواتج فتقل كمية النشادر (NH_3)
ب) **إزالة المتكون من النيتروجين (N_2)** : ينزاح الإتزان نحو النواتج فتقل كمية النشادر (NH_3)
ج) **إضافة كمية من النيتروجين (N_2):** ينزاح الإتزان نحو المتفاعلات فتزداد كمية النشادر (NH_3)
د) **نقصان حجم الوعاء :** يزداد حينئذ الضغط فينزاح الإتزان نحو عدد المولات الأقل (نحو المتفاعلات) فتزداد كمية النشادر (NH_3)

مثال (٨٦)

ما أثر العوامل التالية على كمية الكلور (Cl_2) الناتجة في التفاعل التالي :

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2H_2O(g) + 2Cl_2(g) + 27\ kcal$$

أ) رفع درجة الحرارة. ب) خفض درجة الحرارة. ج) زيادة تركيز الأكسجين د) زيادة حجم الوعاء.

الحل

$$\overbrace{4HCl(g) + O_2(g)}^{n_R = 5} \rightleftarrows \overbrace{2H_2O(g) + 2Cl_2(g)}^{n_P = 4} + 27\ kcal$$

أ) **رفع درجة الحرارة :** تقل كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليسار – المتفاعلات).
ب) **خفض درجة الحرارة** : تزداد كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليمين – النواتج).
ج) **زيادة تركيز الأكسجين :** تزداد كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليمين – النواتج).
د) **زيادة حجم الوعاء :** تقل كمية الكلور (ينزاح الإتزان نحو اليسار – المتفاعلات).

مثال (٨٧)

حسب التفاعل التالي الطارد للحرارة : $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) + \Delta H$

ما أثر التغيرات التالية على كمية النشادر (NH_3) وعلى قيمة ثابت الإتزان:
أ) رفع درجة الحرارة ب) زيادة الضغط ج) إضافة المزيد من النيتروجين.

الحل

$$\overbrace{N_2(g) + 3H_2(g)}^{n_R = 4} \rightleftarrows \overbrace{2NH_3(g)}^{n_P = 2} + \Delta H$$

أ) **رفع درجة الحرارة** : ينزاح الإتزان نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل كمية النشادر (NH_3)، وتنقص قيمة ثابت الإتزان.
ب) زيادة الضغط : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) فتزداد كمية النشادر، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.
ج) إضافة المزيد من النيتروجين : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة NH_3، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

مثال (٨٨)

اقترح أربع طرق تؤدي الى زيادة كمية النشادر (NH_3) الناتجة حسب التفاعل التالي :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -22\ kCal$$

الحل

الطرق التي تؤدي الى زيادة كمية النشادر (NH_3) هي :
١) خفض درجة الحرارة. ٢) زيادة الضغط ٣) سحب المتكون من النشادر ٤) زيادة كمية النيتروجين (N_2) أو كمية الهيدروجين (H_2)

مثال (٨٩)

في التفاعل التالي : $N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g) \quad \Delta H = 42\ kCal$

ما أثر العوامل التالية على كمية الأكسجين وعلى موضع الإتزان:
أ) رفع درجة الحرارة ب) انخفاض الضغط ج) تقليل كمية NO

الحل

$$\overbrace{N_2(g) + O_2(g)}^{n_R = 2} \rightleftarrows \overbrace{2NO(g)}^{n_P = 2} \quad \Delta H = 42\ kCal$$

أ) رفع درجة الحرارة : بما أن التفاعل ماص للحرارة (لأن $\Delta H = +$) فرفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتقل كمية الأكسجين ، وتزداد قيمة ثابت الإتزان K.
ب) انخفاض الضغط : بسبب أن عدد مولان النواتج يساوي عدد مولات المتفاعلات $(n_R = n_P = 2)$ فإن انخفاض أو زيادة الضغط لا تؤثر على موضع الإتزان ولا على كمية الأكسجين.
ج) تقليل كمية NO : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) مما يؤدي الى نقص كمية الأكسجين.

مثال (٩٠)

ما الطرق الممكنة للحصول على أكبر كمية من (C_2H_4) و (H_2O) حسب التفاعل التالي :

$$C_2H_5OH(g) \rightleftarrows C_2H_4(g) + H_2O(g) \quad \Delta H = 46\ kJ$$

الحل

$$\overbrace{C_2H_5OH(g)}^{n_R = 1} \rightleftarrows \overbrace{C_2H_4(g) + H_2O(g)}^{n_P = 2} \quad \Delta H = 46\ kJ$$

١) زيادة درجة الحرارة ٢) نقص الضغط
٣) سحب المتكون من الناتج ٤) زيادة كمية المتفاعل C_2H_5OH

مثال (٩١)

في أي اتجاه ينزاح الإتزان في التفاعلين التاليين :

1).....$2CO(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2CO_2(g) \quad \Delta H = -566\ kJ$

2).....$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g) \quad \Delta H = 180\ kJ$

عندما :
أ) عندما تنخفض درجة الحرارة. ب) عندما يزداد الضغط.

الحل

$$1)\ldots\ldots\overbrace{2CO(g) + O_2(g)}^{n_R = 3} \rightleftharpoons \overbrace{2CO_2(g)}^{n_P = 2} \qquad \Delta H = -566\ kJ$$

$$2)\ldots\ldots\overbrace{N_2(g) + O_2(g)}^{n_R = 2} \rightleftharpoons \overbrace{2NO(g)}^{n_P = 2} \qquad \Delta H = 180\ kJ$$

أ) عندما تنخفض درجة الحرارة :

التفاعل (١) : طارد للحرارة، لذلك فخفض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج).

التفاعل (٢) : ماص للحرارة، لذلك فخفض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات).

ب) عندما يزداد الضغط :

في التفاعل (١) فإن $(n_R > n_P)$ لذلك ينزاح الإتزان نحو عدد المولات الأقل أي باتجاه اليمين (النواتج).

في التفاعل (٢) فإن $(n_R = n_P = 2)$: لا يتأثر موضع الإتزان بسبب تساوي عدد المولات المتفاعلة والناتجة.

مثال (٩٢)

اشرح تأثير كل من : أ) نقصان الضغط ب) نقصان درجة الحرارة
على موضع الإتزان وثابت الإتزان للتفاعلات التالية :

$$1)\ldots\ldots N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H = 200\ kJ$$

$$2)\ldots\ldots N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta H = -250kJ$$

$$3)\ldots\ldots CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H = 300\ kJ$$

الحل

$$1)\ldots\ldots\overbrace{N_2O_4(g)}^{n_R = 1} + 200\ kJ \rightleftharpoons \overbrace{2NO_2(g)}^{n_P = 2}$$

$$2)\ldots\ldots\overbrace{N_2(g) + O_2(g)}^{n_R = 2} \rightleftharpoons \overbrace{2NO(g)}^{n_P = 2} + 250\ kJ$$

$$3)\ldots\ldots\overbrace{CaCO_3(s)}^{n_R = 0} + 300\ kJ \rightleftharpoons \overbrace{CaO(s) + CO_2(g)}^{n_P = 1}$$

أ) نقصان الضغط

التفاعل (١) : $(n_P > n_R)$ ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) : $(n_P = n_R)$ لا يتأثر موضع الإتزان أو قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٣) : $(n_P > n_R)$ ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

ب) نقصان درجة الحرارة :

التفاعل (١) : ماص للحرارة، لذلك نقصان الحرارة يجعل موضع الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) : طارد للحرارة، ونقصان درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٣) : ماص للحرارة، لذلك نقصان الحرارة يجعل موضع الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان.

مثال (٩٣)

حدد لكل من التفاعلات التالية أثر زيادة الضغط على النظام في الإتزانات الكيميائية التالية :

$$1.....CO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows COCl_2(g)$$

$$2.....2H_2S(g) \rightleftarrows 2H_2(g) + 2S(g)$$

$$3.....C(graphite) + 2S(g) \rightleftarrows CS_2(g)$$

الحل

$$1.....\overbrace{CO(g) + Cl_2(g)}^{n_R=2} \rightleftarrows \overbrace{COCl_2(g)}^{n_P=1} \qquad (n_R > n_P)$$

$$2.....\overbrace{2H_2S(g)}^{n_R=2} \rightleftarrows \overbrace{2H_2(g) + 2S(g)}^{n_P=4} \qquad (n_R < n_P)$$

$$3.....\overbrace{C(graphite) + 2S(g)}^{n_R=2} \rightleftarrows \overbrace{CS_2(g)}^{n_P=1} \qquad (n_R > n_P)$$

عند زيادة الضغط فإن الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات أقل.

التفاعل (١) : ينزاح الإتزان باتجاه النواتج

التفاعل (٢) : ينزاح الإتزان باتجاه المتفاعلات

التفاعل (٣) : ينزاح الإتزان باتجاه النواتج.

مثال (٩٤)

لديك التفاعل التالي:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g) \qquad \Delta H = +10.803\ kJ$$

ماذا سيحدث لثابت الإتزان عند : أ) زيادة درجة الحرارة ب) نقص الضغط

الحل

$$\overbrace{2SO_2(g) + O_2(g)}^{n_R=3} + 10.803\ kJ \rightleftarrows \overbrace{2SO_3(g)}^{n_P=2}$$

أ) زيادة درجة الحرارة :

بما أن التفاعل ماص للحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة تجعل الإتزان ينزاح جهة اليمين (النواتج)، وبالتالي فإن قيمة ثابت الإتزان ستزداد.

ب) نقص الضغط :

سينزاح الإتزان في حالة نقص الضغط الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية أكثر، أي جهة اليسار (المتفاعلات)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان بنقصان الضغط.

مثال (٩٥)

التفاعل التالي وجد أنه ماص للحرارة : $C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2CO(g)$

أ) احسب قيمة K_p إذا علمت أن الضغط الجزئي للغازين التاليين عند الإتزان :
$(PCO_2 = PCO = 0.5\ atm)$

ب) ما تأثير رفع درجة الحرارة على تركيز [CO]، وعلى ثابت الإتزان.

الحل

أ) حساب قيمة K_p :

$$K_p = \frac{(P_{CO})^2}{(P_{CO_2})}$$

$$K_p = \frac{(0.5)^2}{(0.5)}$$

$$K_p = 0.5atm$$

ب) تأثير رفع درجة الحرارة على تركيز [CO] : $C(s) + CO_2(g) + \Delta H \rightleftarrows 2CO(g)$

عند رفع درجة الحرارة ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) وبالتالي يزداد تركيز [CO] وتزداد قيمة ثابت الإتزان.

مثال (٩٦)

لديك التفاعل التالي : $\Delta H^\circ = -540.15\ kJ$ $\qquad 2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$

ما أثر ما يلي على تركيز $[N_2O_4]$ في التفاعل عند الإتزان.

أ) ارتفاع الضغط الكلي ب) انخفاض درجة الحرارة ج) إضافة مزيد من NO_2

الحل

$$\overbrace{2NO_2(g)}^{n_R = 2} \rightleftarrows \overbrace{N_2O_4(g)}^{n_P = 1} + 540.15\ kJ$$

أ) ارتفاع الضغط الكلي : يجعل الإتزان ينزاح الى الجهة التي فيها عدد المولات الأقل ليقلل من الضغط الزائد، وبما أن $(n_R > n_P)$ لذلك فإن الإتزان سينزاح نحو اليمين (النواتج) لذلك يزداد تركيز $[N_2O_4]$.

ب) انخفاض درجة الحرارة : بما أن التفاعل طارد للحرارة لذلك فإن انخفاض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) لذلك يزداد تركيز $[N_2O_4]$.

ج) **إضافة مزيد من NO_2** : يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة $[N_2O_4]$.

لذلك فإن (ارتفاع الضغط الكلي، انخفاض درجة الحرارة، إضافة مزيد من NO_2) تزيد من تركيز $[N_2O_4]$.

مثال (٩٧)

لديك التفاعل المتزن التالي :

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H = -171.54\ kJ$$

ما تأثير التغيرات التالية على النظام المتزن وعلى قيمة ثابت الإتزان K:

أ) إضافة CO_2 ب) رفع درجة الحرارة ج) خفض الضغط

الحل

$$\overbrace{CO(g) + H_2O(g)}^{n_R = 2} \rightleftarrows \overbrace{CO_2(g) + H_2(g)}^{n_P = 2} + 171.54\ kJ$$

أ) **إضافة CO_2** : يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

ب) **رفع درجة الحرارة :** بما أن التفاعل طارد للحرارة لذلك فرفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان K .

ج) **خفض الضغط :** بما أن ($n_R = n_P$) فإن الضغط لا يؤثر على موضع الإتزان، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

مثال (٩٨)

لديك التفاعل التالي : $3O_2(g) \rightleftarrows 2O_3(g) \quad \Delta H^o = 284\ kJ$

ما تأثير كل مما يلي على موضع الإتزان :

أ) زيادة الضغط الكلي. ب) إضافة (O_2) لمخلوط التفاعل ج) نقص درجة الحرارة.

الحل

$$\overbrace{3O_2(g)}^{n_R = 3} \rightleftarrows \overbrace{2O_3(g)}^{n_P = 2}$$

أ) **عند زيادة الضغط الكلي** : ينزاح الإتزان الى الجهة التي فيها عدد المولات أقل، أي الى جهة اليسار (النواتج).

ب) **إضافة (O_2)** : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج).

ج) **نقص درجة الحرارة** : $3O_2(g) + 284\ kJ \rightleftarrows 2O_3(g)$

ينزاح الإتزان الى جهة اليسار (المتفاعلات) فتقل قيمة ثابت الإتزان.

مثال (٩٩)

لديك التفاعل في حالة اتزان : $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftarrows H_2O(g) + CO(g) \quad \Delta H^o = 41\ kJ$

ما تأثير ما يلي على كمية H_2 في نظام متزن :

أ) إضافة (CO_2) ب) إضافة H_2O ج) رفع درجة الحرارة د) زيادة الضغط الكلي

الحل

أ) **إضافة CO_2 :** ينزاح الإتزان الى اليمين (النواتج) فتقل كمية H_2

ب) **إضافة H_2O** : ينزاح الاتزان جهة اليسار (المتفاعلات)، فتزداد كمية H_2

ج) **رفع درجة الحرارة :** $H_2(g) + CO_2(g) + 41\ kJ \rightleftarrows H_2O(g) + CO(g)$

التفاعل ماص للحرارة، لذلك رفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتقل كمية H_2

د) **زيادة الضغط الكلي :** $\overbrace{H_2(g) + CO_2(g)}^{n_R = 2} + 41\ kJ \rightleftarrows \overbrace{H_2O(g) + CO(g)}^{n_P = 2}$

لا يؤثر على الإتزان لأن عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة متساو لذلك لا تتأثر كمية الهيدروجين.

مثال (١٠٠)

لديك التفاعلات التالية :

$1.....N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$ $\quad \Delta H = 200\ kJ/mol$

$2.....N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g)$ $\quad \Delta H = -250\ kJ/mol$

$3.....CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta H = 300\ kJ/mol$

ما أثر ما يلي على موضع الإتزان وثابت الإتزان :

أ) نقصان الضغط ب) نقصان درجة الحرارة ج) إضافة حفاز.

الحل

أ) نقصان الضغط وفيها ينزاح الإتزان الى الجهة التي فيها عدد المولات الغازية أكثر :

$1..... \overbrace{N_2O_4(g)}^{n_R = 1} \rightleftarrows \overbrace{2NO_2(g)}^{n_P = 2}$

$2..... \overbrace{N_2(g) + O_2(g)}^{n_R = 2} \rightleftarrows \overbrace{2NO(g)}^{n_P = 2}$

$3..... \overbrace{CaCO_3(s)}^{n_R = 0} \rightleftarrows \overbrace{CaO(s) + CO_2(g)}^{n_P = 1}$

التفاعل (١) : ينزاح جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.
التفاعل (٢) : لا يؤثر على موضع الإتزان لأن ($n_R = n_P = 2$)، وكذلك لا يؤثر على ثابت الإتزان.
التفاعل (٣) : ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

ب) نقصان درجة الحرارة :

$1.....N_2O_4 + 200\ kJ \rightleftarrows 2NO_2(g)$

$2.....N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g) + 250\ kJ$

$3.....CaCO_3(s) + 300\ kJ \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$

التفاعل (١) : ينزاح الإتزان جهة اليسار (المتفاعلات) وتقل قيمة ثابت الإتزان.
التفاعل (٢) : ينزاح الإتزان جهة اليمين (النواتج) وتزداد قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٣) : ينزاح الإتزان جهة اليسار (المتفاعلات) وتقل قيمة ثابت الإتزان.
ج) إضافة حفاز : لا يؤثر على موضع الإتزان ولا على قيمة ثابت الإتزان لأي من التفاعلات الثلاثة.

مثال (١٠١)

لديك التفاعل المتزن التالي : $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad \Delta H = -148\ kJ$

وضح تأثير ما يلي على التفاعل :
أ) مضاعفة حجم وعاء التفاعل. ب) نقصان درجة الحرارة ج) إضافة حفاز.

الحل

$$\overbrace{2SO_2(g) + O_2(g)}^{n_R = 3} \rightleftharpoons \overbrace{2SO_3(g)}^{n_P = 2} + 148\ kJ$$

أ) **مضاعفة حجم وعاء التفاعل** : يعني إنقاص الضغط ، وبالتالي فإن الإتزان سينزاح الى جهة عدد المولات الأكثر، أي الى جهة اليسار (المتفاعلات)، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.
ب) **نقصان درجة الحرارة :** بما أن التفاعل طارد للحرارة فإن إنقاص درجة الحرارة يجعل التفاعل ينزاح نحو اليمين (النواتج)، فتزداد قيمة ثابت الإتزان.
ج) **إضافة حفاز :** لا يؤثر على موضع الإتزان لأنه يزيد من سرعة التفاعل في كلا الجهتين بنفس المقدار، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

مثال (١٠٢)

لديك التفاعلان :

$$1.....H_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \qquad \Delta H = 41\ kJ$$

$$2.....3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \qquad \Delta H = -60\ kJ$$

وضح أثر العوامل التالية على موضع الإتزان وثابت الإتزان :
أ) إضافة H_2O ب) رفع درجة الحرارة
ج) انخفاض حجم وعاء التفاعل د) إضافة حفاز

الحل

$$1.....\overbrace{H_2(g) + CO(g)}^{n_R = 2} + 41\ kJ \rightleftharpoons \overbrace{H_2O(g) + CO(g)}^{n_P = 2}$$

$$2.....\overbrace{3Fe(s) + 4H_2O(g)}^{n_R = 4} \rightleftharpoons \overbrace{Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)}^{n_P = 4} + 60\ kJ$$

أ) إضافة H_2O :
التفاعل (١) : ينزاح الإتزان نحو اليسار (المتفاعلات) ، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.
التفاعل (٢) : ينزاح الإتزان نحو اليمين (النواتج) ، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.
ب) رفع درجة الحرارة :
التفاعل (١) ماص للحرارة، لذلك رفع درجة الحرارة تجعل الإتزان ينزاح نحو اليمين (النواتج) فتزداد قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) طارد للحرارة، لذلك رفع درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) لذلك تقل قيمة ثابت الإتزان.

ج) انخفاض حجم وعاء التفاعل : أي زيادة الضغط الكلي

التفاعل (١) : عند زيادة الضغط فإنه لا يتأثر موضع اتزانه بسبب تساوي عدد المولات $(n_R = n_P = 2)$، ولا تتأثر قيمة ثابت الإتزان.

التفاعل (٢) : أيضا عدد المولات الغازية متساوي في الطرفين $(n_P = n_R = 4)$ لذلك لا يتأثر موضع أو ثابت الإتزان.

د) إضافة حفاز :

لا يؤثر على موضع الإتزان لأنه يزيد سرعة التفاعل في كلا الجهتين بنفس المقدار.

مثال (١٠٣)

في أي اتجاه ينزاح الإتزان في كلا التفاعلين التاليين عند ارتفاع الضغط، عند درجة حرارة ثابتة.

$$1.....CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

$$2.....H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

الحل

التفاعل الأول :

$$1.....\overbrace{\underbrace{CO(g) + Cl_2(g)}_{n_R = 2}}^{\Delta n = 1 - 2 = -1} \rightleftharpoons \overbrace{COCl_2(g)}^{n_P = 1}$$

عند ارتفاع الضغط ينزاح الإتزان الى الجهة التي فيها عدد المولات أقل، أي باتجاه اليمين (النواتج).

التفاعل الثاني :

$$2.....\overbrace{\underbrace{H_2(g) + I_2(g)}_{n_R = 2}}^{\Delta n = 2 - 2 = 0} \rightleftharpoons \overbrace{2HI(g)}^{n_P = 2}$$

بما أن عدد المولات متساو فإن زيادة الضغط لا تؤثر على موضع الإتزان.

مثال (١٠٤)

لديك التفاعل المتزن التالي : $CaCO_3(s) + heat \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

أ) عبر عن ثابت الإتزان بدلالة K_p, K_c

ب) اكتب العلاقة بين K_p, K_c لهذا التفاعل.

ج) ما التغير الذي سيحدث لكمية $CaCO_3$ عند الإتزان عند:

١) إضافة $CO_2(g)$ ٢) خفض درجة الحرارة.

الحل

$$\overbrace{\overbrace{CaCO_3(s)}^{n_R = 0} + heat \rightleftharpoons \overbrace{CaO(s) + CO_2(g)}^{n_P = 1}}^{\Delta n = 1 - 0 = 1}$$

أ) ثوابت الإتزان :

$$K_c = [CO_2]$$

$$K_p = PCO_2$$

ب) العلاقة بين K_p, K_c :

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

$$K_p = K_c\ (RT)^{1}$$

ج)

١) عند إضافة $CO_2(g)$:

فإن الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات)، فتزداد كمية $CaCO_3$

٢) عند خفض درجة الحرارة :

بما أن التفاعل ماص للحرارة فإن خفض درجة الحرارة يجعل الإتزان ينزاح نحو اليسار (المتفاعلات) وبالتالي تزداد كمية $CaCO_3$.

الإتزان (الإتزان) غير المتجانس
Heterogeneous Equilibrium

هناك العديد من الأنظمة التي يمكن أن تكون فيها الحالة الفيزيائية للمواد المتوازنة مختلفة، أي أن يكون النظام مكوناً من أطوار مختلفة. وتسمى مثل هذه الإتزانات بالإتزانات غير المتجانسة.

مثال (١٠٥)

تحلل بيكربونات الصوديوم الصلبة $NaHCO_3(S)$ لتنتج كربونات صوديوم صلبة Na_2CO_3 وغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 وماء في الحالة الغازية[١].

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة، نستطيع أن نكتب تعبير الإتزان كما يلي :

$$Kc' = \frac{[Na_2CO_3(s)][CO_2(g)][H_2O(g)]}{[NaHCO_3(s)]^2}$$

وفي التفاعل السابق يوجد اتزان بين الغازين $(CO_2,\ H_2O)$ والمظهرين الصلبين $(NaHCO_3,\ Na_2CO_3)$. ونعلم أن مادة صلبة مثل $NaHCO_3$ تتميز بقيمة واحدة للكثافة لجميع عينات $NaHCO_3$ بصرف النظر عن حجوم هذه العينات. هذا بالإضافة إلى أن هذه الكثافة لا تتأثر بطبيعة أي تفاعل كيميائي تتعرض له المادة. وهذا يعني أنه، حتى أثناء التفاعل الكيميائي، فإن كمية مادة $NaHCO_3$ في وحدة الحجم للمادة الصلبة هي نفسها دائماً[٢]، وبعبارة أخرى، فإن تركيز $NaHCO_3$ في المادة الصلبة النقية $NaHCO_3$ هو مقدار ثابت. فنحن لا نستطيع أن نغير عدد المولات في الديسمتر المكعب من $NaHCO_3$ في المادة الصلبة النقية. كما لا نستطيع أن نغير تركيز Na_2CO_3 في المادة الصلبة النقية Na_2CO_3.

وبالتالي، تأخذ تركيزات هاتين المادتين قيماً ثابتة في تعبير الإتزان، ويمكن دمجها في ثابت الإتزان.

وبإعادة ترتيب المعادلة : $Kc' = \frac{[Na_2CO_3(s)].[CO_2(g)].[H_2O(g)]}{[NaHCO_3(s)]^2}$

$$[CO_2(g)][H_2O(g)] = Kc' \frac{[Na_2CO_3(s)]}{[NaHCO_3\ (s)]^2}$$

$$[CO_2(g)][H_2O(g)] = K_c$$

وبذلك، نجد في التفاعلات غير المتجانسة، أن تعبير ثابت الإتزان لا يتضمن تركيزات المواد الصلبة النقية. وبالمثل، في التفاعلات التي تتضمن مادة متفاعلة أو ناتجة في المظهر السائل النقي، فإن تركيز تلك المادة السائلة النقية هو أيضاً مقدار ثابت. وكنتيجة لذلك، فإن تركزات المظاهر السائلة النقية أيضاً لا تظهر في تعبير ثابت الإتزان[٣]. وتنطبق هذه التسهيلات فقط عند التعامل مع المواد النقية. أما عندما توجد المواد في محاليل سائلة أو صلبة، فإن تركيزاتها تكون متغيرة، ولذلك لا يمكن دمج تركيزاتها في تعبير فعل الكتلة K.

---

(١) تنتج Na_2CO_3 تجارياً بواسطة هذا التفاعل. وتعتبر واحدة من أهم الكيماويات صناعياً، ويقع ترتيبها العاشر من حيث الإنتاج الكلي (حيث يتم إنتاج 17 بليون رطل سنوياً) وتستعمل في صناعة الزجاج والعديد من المنتجات الهامة الأخرى.

(٢) التركيز الجزيئي الجرامي للماد الصلبة أو السائلة النقية يظل ثابتاً عند درجة الحرارة المعينة بغض النظر عن كمية المادة الموجودة. فمثلاً نجد أن التركيز الجزيئي الجرامي للنحاس (الذي كثافته تساوي $8.96\ g/cm^3$ عند درجة الحرارة 20 °C) لا يتغير سواء كان لدينا 1 g أو واحد طن منه : $\frac{8.96\ g}{1cm^3} = \frac{1\ mol}{63.53\ g} = 0.140\ mol/cm^3 = 141\ mol/L$

٣) تتعامل الثيرموديناميكا مع هذا الأمر بطريقة أفضل وذلك بتعريف فعالية المادة الصلبة أو السائلة النقية على أساس أنها تساوي عددياً واحداً. ويؤدي هذا ببساطة الى اختفاء التعبيرات المتضمنة مواد صلبة أو سائلة نقية من تعبير فعل الكتلة.

وإذا أردنا أن نتعامل مع K_p بدلاً من K_c نحتاج مرة أخرى أن نأخذ في الإعتبار، فقط المواد الموجودة في المظهر الغازي. لذلك، عند تحلل $NaHCO_3$ لدينا :

$$K_p = P_{CO_2(g)} \cdot P_{H_2O(g)}$$

والعلاقة بين K_c, K_p كما يلي :

$$\overbrace{\underbrace{2NaHCO_3(s)}_{n_R=0} \rightleftharpoons \underbrace{Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)}_{n_P=1+1=2}}^{\Delta n = n_P - n_R = 2-0=2}$$

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

$$K_p = K_c (RT)^2$$

مثال (١٠٦)

١) تفاعل برادة الحديد مع بخار الماء لإنتاج أكسيد الحديد وغاز الهيدروجين :

$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

وعند كتابة ثابت الإتزان (K_c) فإن تراكيز المواد الصلبة النقية (وكذلك السائلة) ثابت لذلك لا يكتب في معادلة ثابت الإتزان، وعلى فرض كتابته فلنرمز له بالرمز K'_C

$$K'_C = \frac{[Fe_3O_4(s)].[H_2(g)]^4}{[Fe(s)]^3.[H_2O(g)]^4}$$

$$K'_C = \left(\frac{[H_2(g)]^4}{[H_2O(g)]^4}\right) \times \left(\frac{[Fe_3O_4(s)]}{[Fe(s)]^3}\right)$$

$$\frac{[H_2(g)]^4}{[H_2O(g)]^4} = \frac{K'_C}{\frac{[Fe_3O_4(s)]}{[Fe(s)]^3}}$$

$$\frac{[H_2(g)]^4}{[H_2O(g)]^4} = K'_C \times \frac{[Fe(s)]^3}{[Fe_3O_4(s)]}$$

$$K_c = K'_C \times \text{constant}$$

$$\Rightarrow K_c = \frac{[H_2(g)]^4}{[H_2O(g)]^4}$$

$$K_p = \frac{(P_{H_2})^4}{(P_{H_2O})^4}$$

وبما أن عدد المولات الغازية المتفاعلة والناتجة متساو $(n_P = n_R = 4)$ فإن قيمة : $Kp = Kc$

س) هل تتأثر قيمة (K_c) بتغيير كمية أي من المادتين الصلبتين؟ لماذا؟

لا تتأثر، لأن تركيزهما ثابتان، بمعنى أن قيمة Kc تتضمن القيم الثابتة لهذه التراكيز.

مثال (١٠٧)

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_c = [CO_2]$$

$$K_p = P_{CO_2}$$

والعلاقة بين K_p, K_c :

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta n = 1}$$

$$K_p = K_c\ RT$$

مثال (١٠٨)

سخنت كربونات الكالسيوم عند (800 °C) في إناء مغلق :

$$\overbrace{\underbrace{CaCO_3(s)}_{n_R = 0} \rightleftharpoons \underbrace{CaO(s) + CO_2(g)}_{n_P = 1}}^{\Delta n = n_P - n_R = 1 - 0 = 1}$$

ووجد أن الضغط داخل الحيز قد ثبت عند (0.236 atm) فاحسب :

أ) ضغط غاز CO_2 ب) K_p ج) K_c د) تركيز CO_2

الحل

أ) الضغط الموجود في السؤال يعبر عن الضغط الكلي، ونظراً لأنه لا يوجد غازات إلا ثاني أكسيد الكربون لذلك فإن هذا الضغط هو ضغط غاز ثاني أكسيد الكربون:

$$(P(CO_2) = 0.236\ atm)$$

ب) لحساب قيمة ثابت الإتزان معبراً عنه بالضغوط الجزئية فإن :

$$K_p = P_{CO_2} = 0.236$$

ج) لحساب قيمة ثابت الإتزان K_c :

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

$$\Delta n = n_{P(g)} - n_{R(g)}$$

$$\Delta n = 1 - 0$$

$$\Delta n = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT}$$

$$K_c = \frac{0.236}{(0.0821 \times 1073)}$$

$$K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

د) لحساب تركيز ثاني أكسيد الكربون :

$$K_c = [CO_2]$$

$$\Rightarrow [CO_2] = 2.68 \times 10^{-3}\ M$$

الثيرموديناميكا (الديناميكا الحرارية) والاتزان الكيميائي
Thermodynamics and Chemical Equilibrium

رأينا في فصل الثيرموديناميك أنه توجد علاقة بين التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG^o للتفاعل وموقع الإتزان. إن الإتجاه الذي يتقدم به تفاعل نحو الإتزان يتعين بموقع النظام بالنسبة الى لحد الأدنى للطاقة الحرة. فالتفاعل يتقدم تلقائياً فقط في الإتجاه الذي يؤدي الى نقص في الطاقة الحرة – أي عندما تكون ΔG سالبة.

تكمن أهمية هذا النوع من الحسابات في أن قيمة ΔG^o للتفاعل تحدد موقع الإتزان أو بمعنى آخر تحدد عدد مولات التفاعل والنواتج التي تكون موجودة عندما تصل المنظومة الكيميائية لحالة الإتزان. كل هذه الأمور يمكن جمعها كمياً في المعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ \ln Q$$

أو باستعمال اللوغاريتم الشائع (العشري) :

$$\Delta G = \Delta G^o + 2.303RT\ \log Q$$

ويمثل الرمز Q رائز التفاعل أو حاصل التفاعل، وهو تعبير فعل الكتلة للتفاعل. وفي حالة الغازات فإن Q تكتب باستعمال الضغوط الجزئية، أما في التفاعلات التي تحدث في المحاليل فتستعمل التركيزات المولارية[1]. حيث أن :

$$\Delta G^o = \left(\Delta G_f^o\right)_{Products} - \left(\Delta G_f^o\right)_{Reactants}$$

وعند الإتزان فإن :

$$\left(\Delta G = 0,\ Q = K\right)$$

وبالتالي فإن المعادلة :

$\Delta G = \Delta G^o + RT\ \ln Q$ تؤول عند الإتزان الى :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ \ln Q$$
$$0 = \Delta G^o + RT\ \ln K$$
$$\Delta G^o = -\ RT\ \ln K$$
$$\Delta G^o = -\ 2.303\ RT\ \log K$$

ويسمى K بثابت الإتزان الثيرموديناميكي وقد يكون معبراً عنه بالتراكيز المولارية فيصبح القانون :

$$\Delta G^o = -\ RT\ \ln K_C$$

وقد يكون معبراً عنه بالضغوط الجزئية كما في حالة الغازات :

$$\Delta G^o = -\ RT\ \ln K_P$$

---

١) لجعل المعادلة $\Delta G = \Delta G^o + RT\ \ln Q$ مناسبة تماماً يجب استعمال "الضغوط الفعالة" أو "التركيزات الفعالة" في Q. وتسمى هذه بالفعاليات activities. ولحسن الحظ، فإن استعمال الضغوط الحقيقية والتركيزات يؤدي الى أخطاء بسيطة عند الضغوط المنخفضة في التفاعلات الغازية، وعند التركيزات المنخفضة في المحاليل.

مثال (١٠٩)

لديك التفاعل التالي : $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4(g)$

وبتطبيق المعادلة

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$$

فإن :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} \right)$$

وعند الإتزان يكون للنواتج والمواد المتفاعلة نفس الطاقة الحرة أي $(\Delta G = 0)$ وبذلك تصبح المعادلة السابقة :

$$0 = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} \right) \Rightarrow \Delta G^o = - RT \ln \left(\frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} \right)$$

وعند الإتزان لهذا التفاعل فإن :

$$\left(\frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} \right) = K_p$$

وبالتالي فإن :

$$\Delta G^o = - RT \ln K_p$$

$$\Delta G^o = - 2.303\ RT \log K_p$$

والمعادلة $\Delta G^o = - RT \ln K_p$ تطبق على جميع التفاعلات التي تتضمن غازات. أما للتفاعلات في المحاليل فإن :

$$\Delta G^o = - RT \ln K_C$$

$$\Delta G^o = - 2.303\ RT \log K_C$$

وتسمى K المحسوبة باستعمال المعادلتين :

$$\Delta G^o = - RT \ln K_p$$

$$\Delta G^o = - RT \ln K_C$$

تسمى أحياناً بثابت الإتزان الثيرموديناميكي.

مثال (١١٠)

احسب ثابت الإتزان الثيرموديناميكي (الديناميكي الحراري) (K_p) للتفاعل :

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$$

عند درجة حرارة 25 °C، علماً بأن $(\Delta G^o = - 140\ kJ)$

الحل

$$\Delta G^{o} = - RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{- \Delta G^{o}}{RT}$$

$$\ln K_p = \frac{- (- 140 \times 10^{3} J)}{(8.314 \ J \ mol^{-1} \ K^{-1}) \times (298 \ K)}$$

$$\ln K_p = 56.5$$

$$K_p = 3 \times 10^{24}$$

وتخبرنا قيمة K لهذا التفاعل أن موقع الإتزان في النظام يجب أن يتجه بعيداً في اتجاه تكوين SO_3 ، وأنه عند درجة حرارة الغرفة يتفاعل SO_2 مع الأكسجين تفاعلاً تاماً تقريباً لتكوين SO_3. والتفاعل بطيء للغاية، ولكن في وجود عامل محفز، يصبح خطوة هامة في التحضير الصناعي لحامض الكبريتيك H_2SO_4 .

ونفس التفاعل يحدث في أنبوب العادم للسيارة المجهزة بمحول محفز converter catalytic ولكن حامض الكبريتيك المنتج في هذه الحالة يمثل مشكلة صحية.

مثال (١١١)

لديك التفاعل التالي : $2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$

فإذا علمت أن : $\left(\Delta H^{o}_{298} = - 56.9 \ kJ, \ \Delta S^{o}_{298} = - 175 \ JK^{-1} \right)$ فاحسب قيمة K_p عند درجة 100 °C؟

الحل

تعلمنا من فصل الثيرموديناميك أن :

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$$

ولكن هذا القانون فقط عند درجة حرارة 25 °C.

ولكن عند درجات حرارة غير 25 °C (298 K) فإن القانون يصبح :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

والذي يحدث أن ΔS , ΔH يتغيران قليلاً فقط بتغير درجة الحرارة، لذلك ولأغراض العديد من الحسابات نستطيع أن نفترض عدم الاعتماد على درجة الحرارة ونكتب :

$$\Delta G = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$$

لذلك فإنه عند درجة حرارة 100 °C (373 K) :

$$\Delta G_{373} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$$

$$\Delta G_{373} = (- 56900 \ J) - (373 \ K) \ (- 175 \ JK^{-1})$$

$$\Delta G_{373} = + 8380 \ J$$

وبالتالي فإن قيمة K_p :

$$\Delta G^o = - RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{- \Delta G^o}{RT}$$

$$\ln K_p = \frac{- (+ 8380 J)}{(8.314 \ J \ mol^{-1} K^{-1}) \times (373 \ K)}$$

$$\ln K_p = - 2.70$$

$$K_p = 6.7 \times 10^{-2}$$

مثال (١١٢)

عند درجة حرارة 25 °C وجد أن $K_p = 713$ للتفاعل التالي :

$$2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$$

فما هي قيمة (ΔG^o) لهذا التفاعل بوحدة الكيلوجول؟

الحل

$$\Delta G^o = - RT \ln K_p$$

$$\Delta G^o = - (8.314 \ J \ mol^{-1} K^{-1}) \times (298 K) \ln (713)$$

$$\Delta G^o = - 4870 \ J$$

$$\Delta G^o = - 4.870 \ kJ$$

مثال (١١٣)

احسب (ΔG^o) عند كل درجة حرارة للتفاعل التالي :

$$1).....Cl_2(g) \rightleftarrows 2Cl(g) \qquad Kp_1 = 1 \times 10^{-37} \quad at \ 25 \ ^oC$$

$$2).....Cl_2(g) \rightleftarrows 2Cl(g) \qquad Kp_2 = 4.2 \times 10^{-5} \quad at \ 1000 \ ^oC$$

الحل

التفاعل الأول :

$$1).....Cl_2(g) \rightleftarrows 2Cl(g) \qquad K_{p_1} = 1 \times 10^{-37} \quad at \ 25 \ ^oC$$

لحساب قيمة (ΔG^o) نتبع العلاقة :

$$\Delta G^o = - R \ T \ln K_P$$

$$\Delta G^o = - (8.314 \ J/K.mol) \times (298 \ K) \times (\ln 1 \times 10^{-37})$$

$$\Delta G^o = + 2.11 \times 105 \ J$$

$$\Delta G^o = + 211 \ kJ$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة 25 ºC بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك الى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة.

التفاعل الثاني : $2).....Cl_2(g) \rightleftarrows 2Cl(g)$ $Kp_2 = 4.2 \times 10^{-5}$ at 1000 °C

لحساب قيمة (ΔG^o) نتبع العلاقة :

$$\Delta G^o = - R\ T \ln K_P$$

$$\Delta G^o = - (8.314\ J/K.mol) \times (1273\ K) \times (\ln 4.2 \times 10^{-5})$$

$$\Delta G^o = + 1.067 \times 105\ J$$

$$\Delta G^o = + 106.7\ kJ$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة 1000 ºC بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك الى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة.

وبالمقارنة بين قيمتي التغير في الطاقة الحرة عند درجتي الحرارة نلاحظ أنه عند درجة الحرارة الأعلى (1000 ºC) فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG^o) أكثر سالبية (أقل) من قيمة الطاقة الحرة عند درجة الحرارة الأقل (25 ºC)

مثال (١١٤)

لديك التفاعلان المتزنان التاليان :

$$1.....CO + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_c = 4.05 \quad (at\ 500\ ^oC)$$

$$2.....CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + 3H_2O(g) \quad K_c = 5.67 \quad (at\ 500\ C)$$

أوجد قيمة K_p عند نفس درجة الحرارة لكل تفاعل:

الحل

المعادلة الأولى :

$$1.....\underbrace{\overbrace{CO + H_2O(g)}^{n_R = 2} \rightleftarrows \overbrace{CO_2(g) + H_2(g)}^{n_P = 2}}_{\Delta n = 2 - 2 = 0} \qquad K_c = 4.05 \quad (at\ 500\ ^oC)$$

لحساب K_p نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c\ (RT)^0$$

$$K_p = K_c = 4.05$$

المعادلة الثانية :

$$2.....\overbrace{CH_4(g) + H_2O(g)}^{n_R = 2} \rightleftarrows \overbrace{CO(g) + 3H_2O(g)}^{n_P = 4} \qquad K_c = 5.67\ (at\ 500\ ^oC)$$

حساب K_p :

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

$$K_p = 5.67\ (0.082 \times 773)^2$$

$$K_p = 2.3 \times 10^4$$