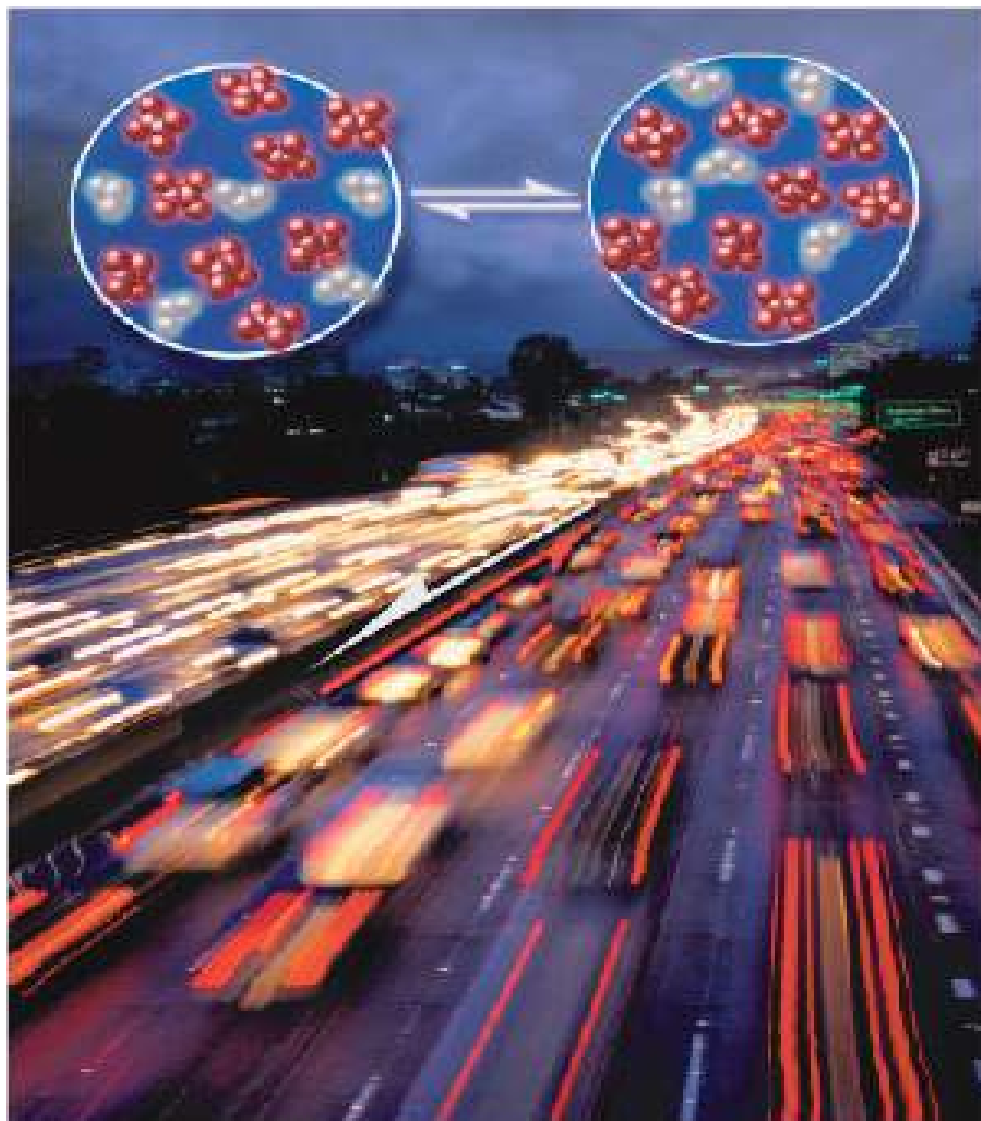


Chemical Equilibrium



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

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

Irreversible and Reversible Reactions

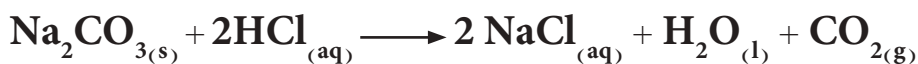
التفاعل الكيميائي هو عملية تتحول فيها مادة واحدة أو أكثر الى مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المادة أو المواد التي تفاعلت في البداية. وقد اعتدنا التعبير عن التفاعل الكيميائي بالمعادلة الكيميائية، والتي هي اختصار علمي يمثل التحول الحاصل في المواد المتفاعلة للحصول على النواتج. ويمثل السهم في المعادلة اتجاه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

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

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



2 - إضافة حامض الهيدروكلوريك الى كاربونات الصوديوم وتساعد غاز ثنائي اوكسيد الكربون CO_2 :



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

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

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

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



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



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



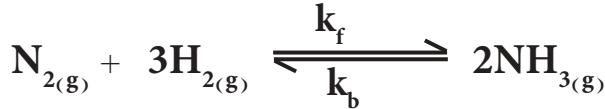
4 - وتغيرات فيزيائية مثل تبخر الماء (في نظام مغلق):



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

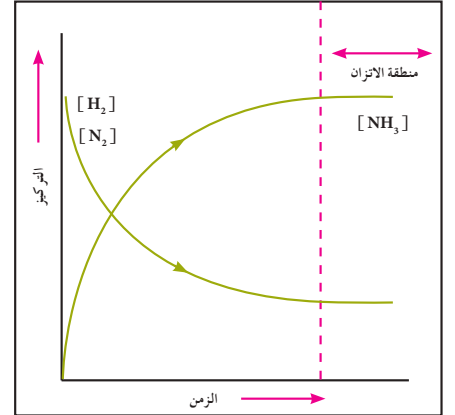
2 - 2 التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان

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



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

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



الشكل 1-2

وصول التفاعل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية

3 - 2 التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة

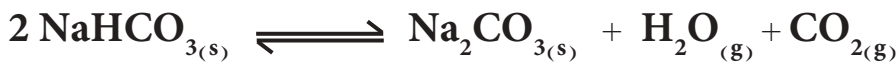
التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (Reversible homogenous reactions) هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها (علماً بأن جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق):



اما التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة فهي التفاعلات التي توجد فيها

المواد المتفاعلة والناجثة في اكثر من طور واحد ومن امثلتها (علماً ان جميع

التفاعلات تجري في نظام مغلق).



4 - 2 حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة

عند خلط مول واحد من غاز الهيدروجين مع مول واحد من غاز اليود

في إناء التفاعل لتكوين غاز يوديد الهيدروجين عند 445°C فالمفروض أن

يتكون 2 مول من يوديد الهيدروجين حسب المعادلة الاتية :



لكن وجد عملياً بتحليل الخليط عندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان

الكيميائي الديناميكي انه يحتوي 78% من غاز HI و 11% من كل من

غازي اليود والهيدروجين بحالتيهما الجزيئية، وبالمثل اذا سخن غاز HI

النقي عند درجة الحرارة نفسها فانه يتفكك الى غازي الهيدروجين واليود،

ويحتوي الخليط دائماً على 78% من غاز HI عند الاتزان و 11% من كل

من غازي اليود والهيدروجين. كما موضح في الشكل (2-2)

يطلق على العلاقة التي تربط بين سرعة التفاعل الكيميائي وتراكيز

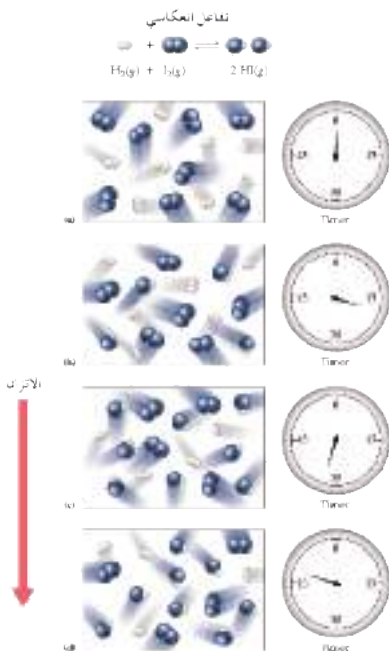
المواد قانون فعل الكتلة والذي ينص "عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة

التفاعل الكيميائي في اي اتجاه كان تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية

للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل

مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة".

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة وللتفاعل المشار اليه اعلاه



الشكل 2-2

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

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

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

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

2 - 5 ثابت الاتزان Equilibrium Constant

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الآتي :



حيث A و B و G و H تمثل المواد المتفاعلة والناجمة أما a و b و g و h فتمثل اعداد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة .
عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة الى التفاعل الامامي نجد أن :

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

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

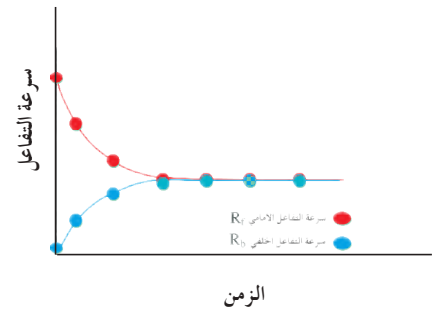
$$R_b = k_b [G]^g [H]^h \quad (2)$$

حيث k_f و k_b تمثل ثابتي تناسب سرعة التفاعل الامامي والخلفي على التوالي .
وعند حصول الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي $R_f = R_b$ ، (الشكل 2 - 2) لذا نحصل على الآتي :

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

وبترتيب المعادلة (3) نحصل على العلاقة :

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



الشكل 2-3

حالة الاتزان لتفاعل مزيج غازي
يبين التفكك والتكون وسرعة
الوصول الى حالة الاتزان .

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

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

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

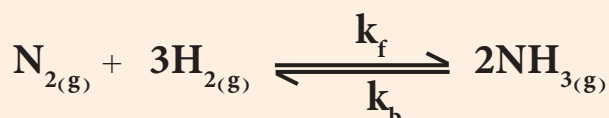
وعند قياس تراكيز المواد المتفاعلة والناجمة عند حصول الاتزان بالمولية $[M]$ فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_c (ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولية، حيث c من concentration وتعني تركيز) ويصطلح على عدم كتابة وحدات لهذا الثابت. يعرف بأنه حاصل ضرب التراكيز المولية للمواد الناجمة عند حالة الاتزان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

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

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

مثال 2 - 1

للتفاعل المتزن الآتي:



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

الحل:

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

تمرين 2 - 1

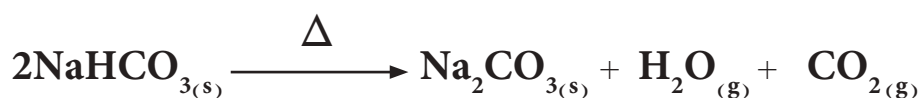
تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.02. احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f .
ج : 0.0848

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

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

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

ومن المهم ذكره هنا أن في التفاعلات المتجانسة التي تكون فيها جميع المواد المتفاعلة والناجمة في الطور الغازي يجب ان يشتمل ثابت الاتزان على النسبة بين حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد الناتجة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة الى حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد المتفاعلة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة كما هو موضح في المعادلة رقم (7) .
اما في التفاعلات غير المتجانسة والتي تحتوي على مواد باكثر من طور واحد كما هو في تفاعل التفكك الحراري لبكربونات الصوديوم (صودا الخبز) التالي فيحذف عند كتابة ثابت الاتزان له المواد الصلبة والسائلة النقية .



تصل التفاعلات غير المتجانسة الى حالة الاتزان شأنها شأن التفاعلات المتجانسة . فاذا تم وضع بيكربونات الصوديوم في وعاء مغلق وتم تسخينها فسيصل التفاعل في لحظة معينة الى حالة الاتزان .



وثابت الاتزان لهذا التفاعل يكتب على الصورة الآتية :

$$K_c = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3][\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NaHCO}_3]^2}$$

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

$$K_c = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]$$

أو بدلالة الضغوط الجزئية يساوي K_p الآتي :

$$K_p = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

وفي مثال آخر فإن ثابت الاتزان للتفكك الحراري لكربونات الكالسيوم عند وصولها لحالة الاتزان :



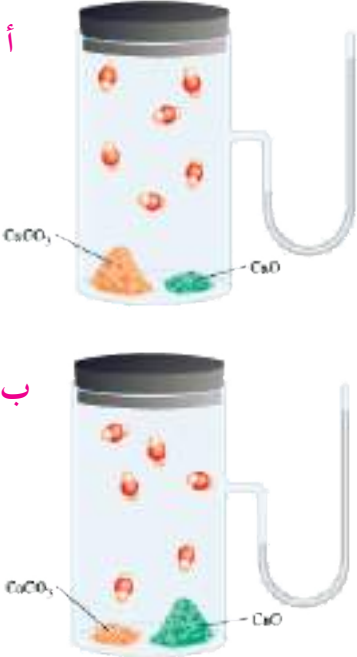
يكتب على الصورة الآتية بدلالة التراكيز المولارية :

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

أو بدلالة الضغوط الجزئية :

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

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

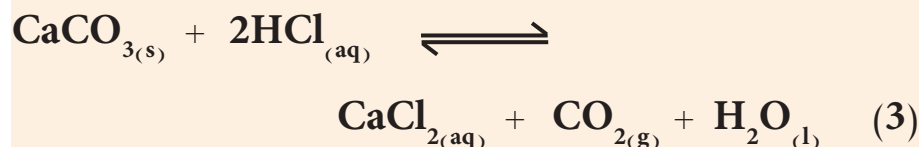


الشكل 2-4

ضغط CO_2 عند الاتزان في أ و ب هو نفسه عند درجة الحرارة نفسها على الرغم من اختلاف كمية CaCO_3 (ممثلاً باللون البرتقالي) وكمية CaO (ممثلاً باللون الأخضر).

مثال 2 - 2

اكتب ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية بدلالة التراكيز المولارية:



الحل:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]}{[\text{HBr}]^2} \quad (1)$$

$$K_c = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^{-}]}{[\text{NO}_2^{-}]} \quad (2)$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{CaCl}_2]}{[\text{HCl}]^2} \quad (3)$$

مثال 2 - 3

اكتب ثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعلات الآتية:



الحل:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} \quad (1)$$

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

2 - 6 حساب ثابت الاتزان K_{eq}

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

مثال 2 - 4

جد قيمة K_{eq} للتفاعل الآتي :



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

$$[\text{CH}_4] = 0.02 \text{ M} \text{ و } [\text{C}_2\text{H}_2] = 0.05 \text{ M} \text{ و } [\text{H}_2] = 0.143 \text{ M}$$

الحل :

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

$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4]^2} = \frac{(0.05)(0.143)^3}{(0.02)^2} = 0.37$$

تمرين 2 - 2

جد قيمة K_{eq} للتفاعل الآتي عند 100°C



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

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.002 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2] = 0.017 \text{ M}$$

ج : 6.92

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

في التفاعل الآتي:



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

الحل:

تُحسب التراكيز الابتدائية للمواد المشتركة في التفاعل من معرفة عدد مولات المواد وحجم المزيج من العلاقة الآتية:

$$[M] = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0.5(\text{mol})}{1(\text{L})} = 0.5 \text{ mol/L}$$

	$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$		
التركيز / M	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$2[\text{HI}]$
التراكيز الابتدائية	0.5	0.5	0.0
التغير في التراكيز	-x	-x	+2x
التراكيز عند الاتزان	0.5-x	0.5-x	2x

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

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

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

بجذر الطرفين وحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 0.267 \text{ mol/L}$$

لذا فالتراكيز عند الاتزان

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.5 - 0.267 = 0.233 \text{ mol/L}$$

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

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

مثال 2 - 6

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



الحل:

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

$$M (\text{mol/L}) = \frac{n (\text{mol})}{V (\text{L})} = \frac{0.625 (\text{mol})}{5 (\text{L})} = 0.125 \text{mol/L}$$

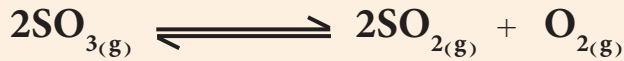
	$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	
التركيز / M	$[N_2O_4]$	$2 [NO_2]$
التركيز الابتدائية	0.125	0.000
التغير في التراكيز	-x	+2x
التركيز عند الاتزان	0.125-x	2x

تركيز $[N_2O_4]$ عند الاتزان يساوي 0.025 mole / L لذا
 $0.125 - x = 0.025 \Rightarrow x = 0.10 \text{ mol/L}$
 $[NO_2] = 2x = 2 \times 0.10 = 0.20 \text{ mol/L}$

وعلاقة ثابت الاتزان

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

للتفاعل الغازي الآتي :



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

الحل :

	$2\text{SO}_{3(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$		
الضغط / atm	2SO_3	2SO_2	O_2
الضغوط الابتدائية	3.0	0.0	0.0
التغير في الضغوط	-2x	+2x	+x
الضغوط عند الاتزان	3.0-2x	2x	x

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

$$P_T = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

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

وبحل المعادلة نحصل على قيمة x

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

$$P_{\text{SO}_3} = 3.0 - 2x = 3.0 - 2 \times 1 = 1 \text{ atm}$$

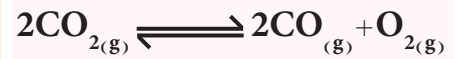
$$P_{\text{SO}_2} = 2x = 2 \times 1 = 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = x = 1 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{(2)^2 (1)}{(1)^2} = 4$$

تمرين 2 - 3

للتفاعل



وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mole من غاز CO_2 وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت . احسب K_c .
ج : 0.2

تمرين 2 - 4

في التفاعل الغازي الآتي :



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

$$[\text{N}_2] = 0.3 \text{ mol / L} \quad \text{ج :}$$

$$[\text{H}_2] = 0.4 \text{ mol / L}$$

2 - 7 العلاقة بين ثابتي الاتزان K_p و K_c

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

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

او بشكلها الآخر:

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

والرمز Δn_g يعرف حسب العلاقة الآتية:

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

وتتوقف العلاقة بين K_p و K_c على قيمة Δn_g وكالاتي:

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

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

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

النتيجة !

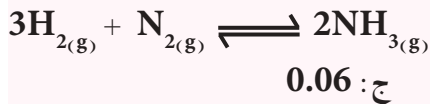
ان Δn_g يمثل الفرق بين عدد مولات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة في حالتها الغازية فقط لذا وضع (g) لتبيان ذلك.

النتيجة !

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

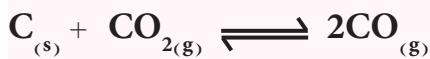
تمرين 2 - 5

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



تمرين 2 - 6

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



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

ج: 10 atm

مثال 2 - 8

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

الحل:

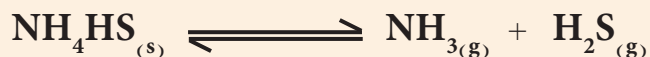
نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ\text{C}$ الى وحدة K

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 227 + 273 = 500 \text{ K}$$

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

مثال 2 - 9

افترض حصول الاتزان للتفاعل الآتي عند درجة حرارة 300K .



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

الحل:

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = (0.3)(0.3) = 0.09$$

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

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

2 - 8 أهمية ثابت الاتزان

- لمعرفة قيمة ثابت الاتزان أهمية كبيرة حيث يمكن لقيمته العددية:
- أ- تحديد اتجاه التفاعل
- ب- بيان العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة.

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

إذا اخذنا المثال البسيط الآتي :



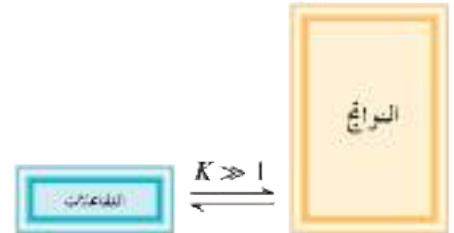
فإذا كانت قيمة $K_c = 100$ له فهذا يعني :

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

من خلال العلاقة الرياضية الأخيرة نكتشف أن تركيز $[B]$ المتكون أكبر بمئة مرة من تركيز $[A]$ المتبقي وعليه فإن موضع الاتزان يكون في اتجاه تكوين المادة B الناتجة وهذا الشيء مرغوب فيه وخاصة في الصناعة .

أما إذا كانت قيمة $K_c = 0.01$ للتفاعل نفسه .

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



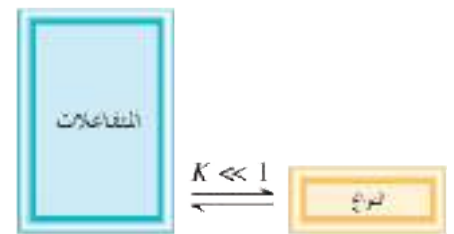
الشكل 2-4

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

1. إذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً دل ذلك على أن تركيز المواد الناتجة يكون كبيراً جداً، ويعني ذلك أن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الأمامي. الشكل (2-4).

2. إذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً دل ذلك على أن تراكيز المواد الناتجة يكون صغيراً جداً عند حالة الاتزان، ما يعني أن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الخلفي. الشكل (2-5).

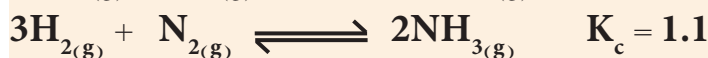
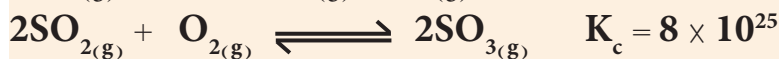
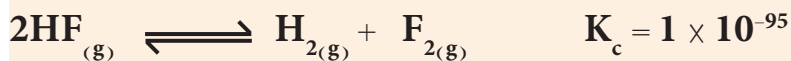
3. إذا كانت قيمة ثابت الاتزان تساوي الواحد الصحيح أو أي قيمة مقاربة له فإن هذا يعني أن تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل تكاد تكون متساوية .



الشكل 2-5

إذا كانت قيمة K أصغر بكثير من الواحد ($K \ll 1$) ستكون المتفاعلات أكبر بكثير من المواد الناتجة، وعندها يقال أن الاتزان يميل نحو اليسار.

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



الحل :

1. التفاعل الاول قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً، أي: عند حالة الاتزان فان كمية المواد الناتجة H_2 و F_2 ضئيلة جداً لدرجة انه يمكن اعتبار ان مثل هذا التفاعل يكاد لا يحدث من الناحية العملية .

2. التفاعل الثاني قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً اي عند حالة الاتزان فان كمية المادة الناتجة SO_3 قد وصلت الى درجة قريبة من الاكتمال ، وان تراكيز المواد المتفاعلة كمية ضئيلة جداً SO_2 و O_2 التي بقيت بدون تفاعل . لذا فمن الناحية العملية نستطيع القول إن هذا التفاعل يكاد يكون تاماً .

3. التفاعل الثالث قيمة ثابت الاتزان مقاربة للواحد الصحيح لذا فعند حالة الاتزان تكون كمية المواد المتفاعلة (غازي H_2 و N_2) وكمية المواد الناتجة (غاز NH_3) متقاربة في تراكيزها .

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

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

القاعدة الاولى :

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

فعلى سبيل المثال اذا كان لدينا التفاعل المتزن الاتي :



فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يعبر عنه كالآتي :

$$K_{c1} = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$

وعند عكس هذا التفاعل :



فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يعبر عنه كالآتي :

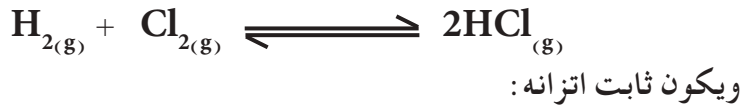
$$K_{c2} = \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2}$$

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

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

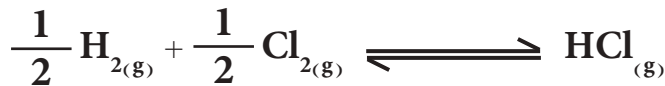
القاعدة الثانية :

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



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

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



وثابت اتزان المعادلة الاخيرة يعبر عنه :

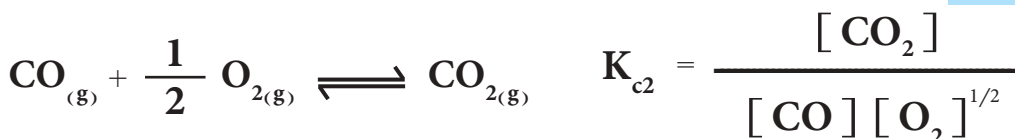
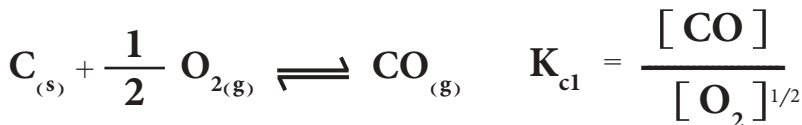
$$K_{c2} = \frac{[HCl]}{[H_2]^{1/2} [Cl_2]^{1/2}}$$

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

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

القاعدة الثالثة :

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



تمرين 2 - 7

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

ج : 0.0625

النتيجة !

الكربون مادة صلبة لذا لا يتضمنها ثابت الاتزان.

وبجمع التفاعلين نحصل على التفاعل الآتي :

تمرين 2 - 8

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

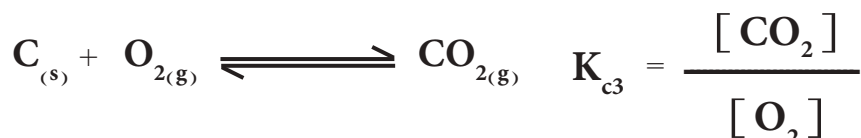
$2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$
فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لإناء آخر حجمه 1.0 L الناتج من خلط غازي البروم والهيدروجين بكميات 2.0 mole لكل منها.
ج : 2.4 mole

تمرين 2 - 9

وجد ان ثابت الاتزان للضغط الجزئية بدرجة حرارة 2000 K لكل من التفاعلات الآتية هي :

$\frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{BrF}_{(g)} \quad K_p = 150$
 $\frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{F}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{BrF}_{3(g)} \quad K_p = 2.5$
احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل :
 $\text{BrF}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{BrF}_{(g)} + \text{F}_{2(g)}$

ج : 0.366



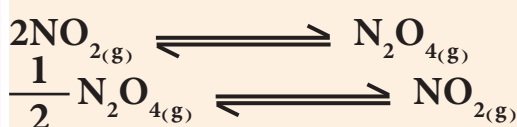
لذا يكون ثابت الاتزان للتفاعل الثالث K_{c3} يساوي حاصل ضرب ثابتي الاتزان K_{c1} و K_{c2} اي : $K_{c3} = K_{c1} \times K_{c2}$

مثال 2 - 11

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



فما ثابت الاتزان للتفاعلات التالية عند درجة الحرارة نفسها :



الحل :

ثابت الاتزان للمعادلة الاولى

$$K_{c1} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0.36$$

المعادلة $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ هي عكس المعادلة الاولى وبالتالي فان K_{c2} يساوي مقلوب K_{c1} .

$$K_{c2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2} = \frac{1}{0.36} = 2.8$$

المعادلة $\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_{2(g)}$ هي نفس المعادلة الاولى الا انها مضروبة بالعدد $\frac{1}{2}$ لذلك فثابت الاتزان لها هو نفسه ثابت الاتزان للمعادلة

الاولى مرفوع الى اس $\frac{1}{2}$ حسب القاعدة الثالثة

$$K_{c3} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}} = \sqrt{0.36} = 0.6$$

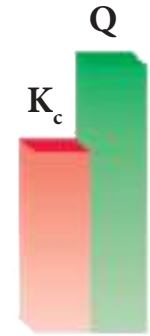
2 - 9 حاصل التفاعل Reaction Quotient

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

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



حالة الاتزان : لا تغير في تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة



الناتج ← المتفاعلات



الناتج → المتفاعلات

مثال 2 - 12

ثابت الاتزان للتفاعل $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

عند $500^\circ C$ هو 0.06 ادرس الحالات التالية وقرر اتجاه سير التفاعل (علماً بأن جميع التراكيز معبراً عنها بوحدة mole / L).

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

الحل:

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

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

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

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]} = \frac{(0.0002)^2}{(0.354)^3(0.000015)} = 0.06 \quad (2)$$

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

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]} = \frac{(0.0001)^2}{(0.01)^3(5.00)} = 0.002 \quad (3)$$

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

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

للتفاعل الاتي :



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

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

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

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

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

وحاصل القسمة Q يساوي ثابت الاتزان K_{eq} (من equilibrium وتعني الاتزان) . لذا تصبح المعادلة (2)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad , \quad \ln X = 2.303 \log X \quad \text{على الصورة الاتية :}$$

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

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

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

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

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

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

مثال 2 - 13
اذا علمت ان ΔG° للتفاعل التالي تساوي $\Delta G^\circ = -104 \text{ kJ/mol}$ عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .
$$\text{CCl}_{4(l)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{HCl}_{(g)} + \text{CHCl}_{3(l)}$$
 احسب ثابت الاتزان K_{eq} عند الظروف نفسها .

الحل :

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

$$T(\text{K}) = t(^\circ \text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J/K.mol}$$

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

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

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

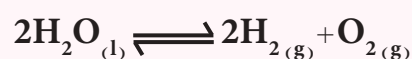
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

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

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

تمرين 2 - 10

احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



اذا علمت ان الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء هي :

$$\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -237 \text{ kJ/mol}$$

وبين هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً في درجة حرارة 25°C .

ج: 8×10^{-84} ، لا يحدث تلقائياً .

النتيجة !

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

11 - 2 قاعدة لو شاتلييه Le Chatelier's Principle

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

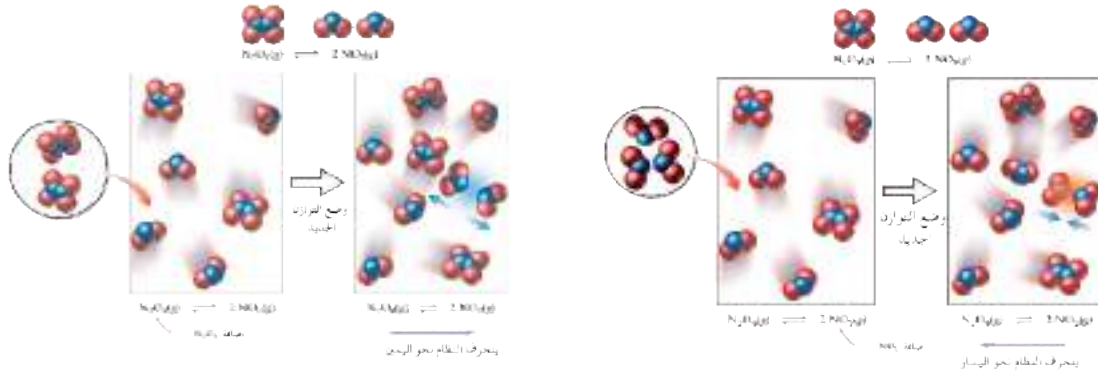
2 - 11 - 1 تأثير التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان

في تفاعل هابر لانتاج الامونيا المتزن الآتي:



يمكن الاستناد إلى قاعدة لو شاتلييه للتنبؤ بالتغير الذي يحدث في حالة الاتزان، إذا أضيف مزيد من مادة متفاعلة أو مادة ناتجة أو سحب من أي منهما سوف يضطرب الاتزان ما يؤدي الى انزياح موضعه. فعند إضافة مزيد من الهيدروجين الى خليط الاتزان فإن موضع الاتزان سينزاح باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من الهيدروجين المضاف وذلك باتجاه تكوين الأمونيا، أي ان سرعة التفاعل الامامي سوف تزداد مما يؤدي الى تكوين مزيداً من الامونيا، ويستمر ذلك لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة. و تؤدي إضافة مزيد من النتروجين لتأثير متشابه. ولكن عند إضافة مزيد من الأمونيا الى خليط الاتزان سوف ينزاح التفاعل باتجاه التقليل من تأثير الكمية المضافة وذلك بتفككها الى H_2 و N_2 أي ان الاتزان ينزاح من اليمين إلى اليسار لتصل المواد مرة أخرى إلى حالة اتزان جديدة في موضع جديد. أما نقص أحد المواد وذلك بسحبها أو امتصاصها بإضافة أحد العوامل الممتصة فإن الاتزان ينزاح بالاتجاه الذي يعوض عن نقصها (اي ينزاح الى الجانب الذي تنقص فيه المادة) فعند سحب كمية من الأمونيا من المزيج المتزن ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين أما عند سحب H_2 أو N_2 أو كليهما معاً فإن التفاعل سينزاح من اليمين إلى اليسار. وتعتبر عملية نقص أو زيادة أحد التراكيز في التفاعلات المتزنة أحد الطرائق الصناعية أو المخبرية لزيادة المنتج وذلك بإزاحة ذلك الناتج أو زيادة تراكيز المواد المتفاعلة بوسيلة ما. ففي طريقة هابر المذكورة اعلاه يتم سحب الامونيا المتكونة باستمرار لزيادة انتاج هذه المادة بشكل مستمر، بالاعتماد على قاعدة لو شاتلييه. ويمكن اختصار ما نوقش اعلاه لتفاعل متزن بالقول:

- 1) عند الإضافة للنواتج ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.
- 2) عند الإضافة للمتفاعلات ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.
- 3) عند السحب من النواتج ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.
- 4) عند السحب من المتفاعلات ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.



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



الشكل 2-6

تأثير اضافة احد المتفاعلات او النواتج على موضع الاتزان للتفاعل :



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

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

1) إذا كان النظام المتزن مصحوباً بنقص في الحجم.

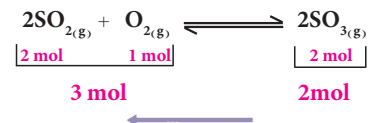
للتفاعل الغازي الآتي :



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

2) إذا كان النظام المتزن مصحوباً بزيادة في الحجم.

للتفاعل الآتي :



الشكل 2-7

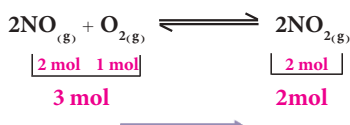
ينحرف التفاعل نحو اليسار بزيادة حجم إناء التفاعل ونقصان الضغط المسلط عليه.

نلاحظ في التفاعل ان قيمة Δn_g تساوي (1)

أي: التفاعل يصاحبه زيادة في الحجم الكلي (وهذا يحدث عندما يكون حجم النواتج اكبر من حجم المتفاعلات)، فعند زيادة الضغط المؤثر على مثل هذا النظام المتزن سيجعل النظام ينزاح باتجاه تكوين المواد التي تشغل حجماً أقل من غيره، وبالتالي ينزاح باتجاه تكوين NO_2 أي نحو عدد المولات الاقل. كذلك فإن نقصان الضغط المؤثر على مثل هذا النظام سيجعل التفاعل ينزاح باتجاه تكوين المواد التي تشغل حجماً أكبر من غيرها، وبالتالي ينزاح في اتجاه تكوين النواتج (NO و O_2) أي: نحو عدد المولات الاكبر.

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

للتفاعل الآتي:



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

ويمكن اختصار ما أشير اليه في اعلاه بالقول الآتي:

انحراف الاتزان

التغير

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

2 - 11 - 3 تأثير درجة الحرارة

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

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

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

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

أ) التفاعلات الماصة للحرارة

للتفاعل الآتي :



(أ)



(ب)

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

وفي التفاعل التالي الماص للحرارة



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

الشكل 2-9

(أ) تسخين يتكون NO_2

(ب) تبريد يتكون N_2O_4

ب) التفاعلات الباعثة للحرارة

للتفاعل الآتي :



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

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

تفاعل ماص للحرارة

تفاعل باعث للحرارة

التغيير

زيادة درجة الحرارة	ينزاح نحو المتفاعلات (تقل قيمة K_{eq})	ينزاح نحو النواتج (تزداد قيمة K_{eq})
نقصان درجة الحرارة	ينزاح نحو النواتج (تزداد قيمة K_{eq})	ينزاح نحو المتفاعلات (تقل قيمة K_{eq})

2-11-4 تأثير إضافة العامل المساعد

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

هل تعلم

إن العامل المساعد هي مادة لا تشارك في التفاعل الكيميائي بل تساعد فقط على زيادة سرعته.

2-12 العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان

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

مثال 2-14

للتفاعل المتزن الآتي:



ΔH للتفاعل تساوي -181 kJ عند درجة حرارة 298K و K_p للتفاعل تساوي 3.2×10^{20} . بين هل قيمة K_p عند 500K أكبر أم أقل من قيمتها عند 298K للتفاعل نفسه.

الحل:

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

تمرين 2-11

للتفاعل المتزن الآتي:



ΔH للتفاعل تساوي 858 kJ عند درجة حرارة 1000K و K_p للتفاعل تساوي 7.4×10^{-16} . بين هل قيمة K_p عند 1500K للتفاعل أكبر أم أقل من قيمتها عند 1000K للتفاعل نفسه.

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



- 1) تسخين خليط الاتزان في إناء مغلق .
- 2) سحب N_2F_4 من خليط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة والحجم .
- 3) خفض الضغط على خليط متزن بدرجة حرارة ثابتة .
- 4) إضافة العامل المساعد إلى خليط الاتزان .

الحل:

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

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

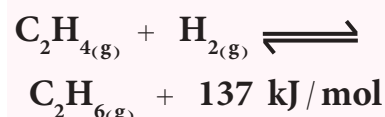
2) عند سحب N_2F_4 سوف يقل تركيزه في خليط التوازن لذلك سوف يحاول النظام التعويض عن جزء من النقص الذي حصل في تركيز N_2F_4 وذلك بانزياح التفاعل نحو اليسار أي : قسم من NF_2 سوف يتحول إلى N_2F_4 . هنا ثابت الاتزان لا يتأثر بهذا السحب .

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

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

تمرين 2 - 12

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



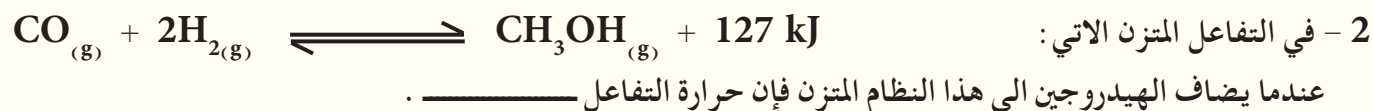
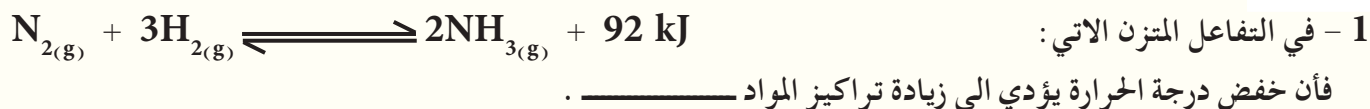
صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجة من هذا التفاعل .

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

اسئلة الفصل الثاني

1-2

املاً الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها :



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

4- التغيير بـ _____ لا يؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الآتي :



يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند _____ درجة حرارة التفاعل .

6 - عندما تكون K_p أصغر من K_c فإن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة _____ من مجموع عدد مولات المواد الناتجة .

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

8 - العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة _____ .

9 - يترجح التفاعل _____ لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل .

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

اختر الجواب الصحيح :

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

- أ- باتجاه المواد المتفاعلة .
- ب- باتجاه المواد الناتجة .
- ج- التفاعل في حالة اتزان ديناميكي .
- د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

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

- أ- تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان .
- ب- يزداد الضغط الكلي .
- ج- تضاف كمية من CaO الى خليط الاتزان .
- د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

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

- أ- $5 \times 10^4 atm$
- ب- $1 \times 10^{-5} atm$
- ج- $1 \times 10^5 atm$
- د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

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

- أ- 25.3
- ب- 41×10^4
- ج- 15.6×10^5
- د- كل الاجابات السابقة خاطئة .

5 - للتفاعل المتزن: $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)} + 92\text{kJ}$ قيمة K_p للتفاعل عند 25°C تساوي 5.5×10^{-5} لذا فإن قيمة K_c للتفاعل تساوي

أ- 22513.3

ب- 9×10^4

ج- 0.03

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

6 - للتفاعل المتزن: $\text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{Br}_{(g)}$ قيمة K_p عند الاتزان 2558.4 بدرجة حرارة 4000K وقيمة K_f للتفاعل بدلالة التراكيز المولارية تساوي 1.56 فإن قيمة K_b تساوي:

أ- 0.2

ب- 20

ج- 7.8

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

7 - للتفاعل المتزن: $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$ ثابت الاتزان $K_p = 2$ فإن التفاعل يتجه نحو النواتج عندما تكون التراكيز للمواد الناتجة والمتفاعلة (بوحدة mole / L) هي الآتي:

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

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

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

د - كل الاجابات السابقة خاطئة.

3-2

علل ما يأتي:

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

2 - في التفاعل الافتراضي المتزن: $\text{A}_{(g)} \rightleftharpoons \text{B}_{(g)} + \text{طاقة}$ لا تتغير حرارة اناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي.

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

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

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

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

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

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

9 - في التفاعل المتزن الآتي: $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)} + \text{طاقة} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

ترتفع حرارة التفاعل عند اضافة SO_2 الى خليط الاتزان.

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

5-2 للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحرارة $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ كيف تتغير حالة الاتزان ولماذا؟
1 (عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن.
2 (رفع درجة حرارة اناء التفاعل .
3 (سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان .

6-2 التفاعل الغازي المتزن الاتي: $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ انشالبي التفاعل تساوي 92.5 kJ / mole ماتأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان:
1 - خفض درجة الحرارة.
2 - اضافة زيادة من Cl_2 الى خليط الاتزان.
3 - سحب PCl_3 من خليط الاتزان.
4 - زيادة الضغط على خليط الاتزان.
5 - اضافة عامل مساعد.

7-2 التفاعل المتزن الاتي: $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ انشالبي التفاعل تساوي -198.2 kJ . ماذا يحدث لتراكيز SO_2 و O_2 و SO_3 عند الاتزان بعد.
1 - زيادة درجة حرارة التفاعل.
2 - تقليل الضغط المسلط على التفاعل.
3 - زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان.
4 - اضافة عامل مساعد.

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

9-2 للتفاعل المتزن الباعث للحرارة $2\text{PbS}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(s)} + 2\text{SO}_{2(g)}$ وضح تأثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان.
1 (خفض الضغط المسلط على التفاعل.
2 (تبريد اناء التفاعل .

10-2

التفاعل الآتي الماص للحرارة يجري في اناء مغلق



- 1 - تقليل حجم الاناء
- 2 - اضافة مزيد من CaO خليط الاتزان.
- 3 - سحب جزء من CaCO_3 من خليط الاتزان.
- 4 - اضافة مزيد من CO_2 الى خليط الاتزان.
- 5 - زيادة درجة الحرارة.

11-2

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



لمزيج الاتزان يساوي 1 atm والضغط الجزئي لغاز NOCl يساوي 0.64 atm أحسب:

- 1 - الضغوط الجزئية لكل من غازي Cl_2 و NO عند الاتزان.
- 2 - ثابت الاتزان K_c للتفاعل عند نفس درجة الحرارة.

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

12-2

التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة

الاتزان وجد ان الضغوط الجزئية $P_{\text{NO}_2} = 1.56\text{ atm}$ و $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.377\text{ atm}$ عند درجة حرارة 100°C أحسب:

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

ج: 6.46 -1 ; 0.21

13-2

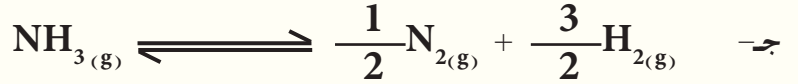
في التفاعل الغازي الآتي عند درجة حرارة معينة $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ وضعت مولات

مختلفة من NO و O_2 في اناء التفاعل حجمه لتر وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد أن المتكون من NO_2 يساوي 0.8 mol وتركيز كل من O_2 و NO متساويان و $K_c = 10$ ، جد عدد مولات O_2 و NO قبل بدء التفاعل؟

ج: 0.8 mol ، 1.2 mol

14-2

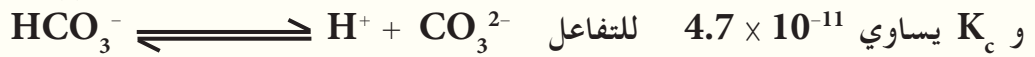
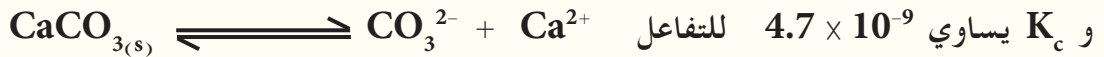
يتزن التفاعل الآتي $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ عند درجة $377^\circ C$ بقيمة ثابت الاتزان K_c تساوي 1.96 . أحسب قيم ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية وبنفس درجة الحرارة.



ج: أ- 0.51 ، ب- 1.4 ، ج- 0.7

15-2

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



فما ثابت الاتزان K_c للتفاعل المتزن:



16-2

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



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

17-2



بدرجة حرارة $727^\circ C$ وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Torr والضغط

الكلي يساوي 1atm ما ثابت الاتزان K_c للتفاعل . (معلومة : $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$).

ج: 1.5

18-2

في التفاعل الانعكاسي الغازي: $\text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(g)}$

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

ج : 1.4 atm ; 2.8 atm

19-2

صنف اربع اجراءات تؤدي لرفع المنتج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحرارة:



20-2

للتفاعل الانعكاسي: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد

تم خلط مولات متساوية من CO_2 و H_2 وبدرجة حرارة 2000K وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكلية لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mole . ما تراكيز خليط الاتزان علماً بان ثابت الاتزان K_c يساوي 4 ؟

ج : $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ mol/L}$; $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0.5 \text{ mol/L}$

21-2

للتفاعل الاتي الماص للحرارة $\text{C}_2\text{H}_{6(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)}$ وضعت مولات

من C_2H_6 في اناء حجمه لتر وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد أن ربع كمية الغاز قد استهلكت فاذا علمت ان ثابت الاتزان k_c للتفاعل $= \frac{1}{2}$ جد تراكيز خليط الاتزان؟

ج : $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{H}_2 = 1.5 \text{ mol/L}$; $\text{C}_2\text{H}_6 = 4.5 \text{ mol/L}$

22-2

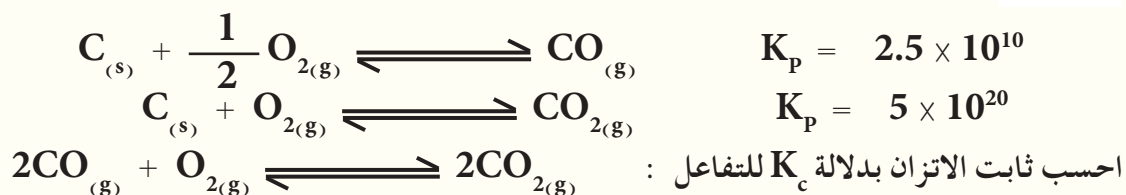
وضع 4 g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2 L عند درجة حرارة 27°C وترك في الوعاء المغلق يتفكك

حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة الاتية $2\text{HF}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{F}_{2(g)}$ فاذا كان k_p للتفاعل يساوي 1.21 . احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بان الكتلة المولية للغاز تساوي 20 g/mole .

ج : 0.76 atm

23-2 اذا كانت درجة تفكك مول واحد N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حرارة $27^\circ C$ وضغط 1 atm وفي اناء حجمه لتر واحد . احسب قيمة K_p للتفاعل . (معلومة : درجة التفكك تساوي الجزء الى الكل مضروباً في 100) .
ج : 4.92

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



ج : 2.4×10^{22}

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

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

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

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

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

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

ج : 79881 J/mol