

الباب الثامن

الإتزان الكيمياء  
Chemical Equilibrium

obeikandi.com

## الباب الثامن

### الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium

- التفاعلات العكسية .
- حالة الاتزان الكيميائي .
- سرعة التفاعل الكيميائي .
- العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل .
- تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات العكسية .
- العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  .
- حالات الاتزان الكيميائي .
- العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي .
- تطبيقات على فعل قانون الكتلة .
- التفاعلات المتجانسة العكسية في الحالة السائلة .
- الاتزان في التفاعلات غير المتجانسة .
- أمثلة محلولة .
- الأسئلة .

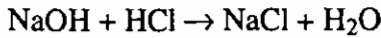
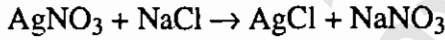
## الإتزان الكيميائي

### Chemical Equilibrium

#### التفاعلات العكسية ، Reversible Reactions

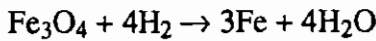
تتفاعل الكثير من المواد الغير عضوية ببعضها البعض بمجرد اختلاطها ويكون التفاعل بينها كاملا . فإذا أضيف محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم يتكون في الحال راسب كلوريد الفضة .

كذلك إذا أضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى حمض الهيدروكلوريك يتكون في الحال كلوريد الصوديوم . وفي كلتا الحالتين لا يتبقى من المواد المتفاعلة إلا كميات ضئيلة منها إذ تتحول جميعها تقريبا إلى المواد الناتجة . ويعبر عن ذلك بالمعادلتين :

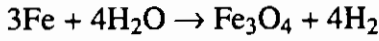


ويعرف هذا النوع من التفاعلات بأنها تفاعلات غير عكسية ، أو تفاعلات تسير في إتجاه واحد .

وهناك خاصية أخرى يتميز بها تفاعل الهيدروجين مع الحديد فإذا أمر غاز الهيدروجين على أكسيد الحديد المغناطيسي المسخن لدرجة الإحمرار فإن الأخير يختزل إلى الحديد أما الهيدروجين فيتحد مع الأكسجين مكونا الماء .



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



بهذا فإنه عند نفس درجة الحرارة يحدث تفاعلان متضادان ، وهذا النوع من التفاعلات التى يمكن أن تسرى فى كلا الإتجاهين عند نفس الظروف تعرف بالتفاعلات العكسية .  
ولتوضيح أن التفاعل الكيميائى عكسى يستبدل فى معادلة التفاعل علامة السهم بسهمين متضادين .



وتمتاز التفاعلات العكسية بأنها لا تسير إلى النهاية إذا لم تراح المواد الناتجة من وسط التفاعل وحتى إذا اخذت المواد الداخلة فى التفاعل بكميات متكافئة فإنها لا تمتص أبدا كلية لتكوين نواتج التفاعل . ومن أمثلة هذه التفاعلات تحلل خامس كلوريد الفوسفور وتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات لتكوين الأسترات .



#### حالة الإتزان الكيميائى :

مما سبق يتضح أنه فى أى تفاعل عكسى توجد نسبة معينة من كل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة وتختلف هذه النسب باختلاف درجة حرارة التفاعل وثبات هذه النسب عند درجة حرارة ما لا يعنى توقف التفاعل . فالواقع أن التفاعل يسير فى الإتجاهين المتضادين بسرعة واحدة . ويقال فى هذه الحالة أن التفاعل فى حالة إتزان ، ومن أمثلة الأوساط المتزنة طبيعيا ما يلى :

(١) سائل  $\rightleftharpoons$  وسط بخارى مشبع لهذا السائل .

سرعة تبخر السائل تساوى سرعة تكثف بخاره .

(٢) راسب  $\rightleftharpoons$  محلول مشبع لهذا الراسب .

وفى هذه الحالة فإن سرعة ذوبان المادة يساوى سرعة ترسيبها من محلولها المشبع .

ومن أمثلة التفاعلات الكيميائية المتزنة ما يلى :



سرعة تفكك جزيئات الماء إلى الهيدروجين والأكسجين عند درجة الحرارة المعينة يساوى سرعة تكوين جزيئات الماء فى هذه الغازات .



سرعة تفكك جزيئات HCl إلى أيونات يساوى سرعة تكوين هذه الجزيئات من أيونات إلى  $\text{H}^+, \text{Cl}^-$  .

#### سرعة التفاعل الكيميائى :

تختلف سرعة التفاعل الكيميائى من تفاعل إلى آخر . فهناك تفاعلات تحدث بسرعة فائقة مثل : إنفجار المواد المفرقة والتفاعلات الأيونية كالتعادل والترسيب ، كما أن هناك تفاعلات يستلزم حدوثها وقتا طويلا ومن أمثلتها التفاعلات التى تتم بين المواد العضوية فهى غالبا ما تتطلب عدة ساعات ، بل وهناك تفاعلات تستغرق بضع سنوات مثل صدأ الحديد .

وتقدر سرعة التفاعل بمعدل التغير فى التركيز الجزيئى لأحد المواد المتفاعلة والمعروف أن المواد تتفاعل مع بعضها البعض بنسب ثابتة . وعلى ذلك فإن معدل النقص فى تركيز أحد المواد المتفاعلة يدل أيضا على معدل النقص فى تركيز باقى المواد الداخلة فى التفاعل ، وبالتالي فهو يدل أيضا على سرعة تكوين المواد الناتجة من التفاعل . فإذا كان لدينا تفاعل ما وكان تركيز أحد المواد المتفاعلة عند لحظة معينة هو 1.6 مولر وبعد دقيقة واحدة أصبح

تركيزها 1.4 مولر . فإن هذا يعنى أن تركيز المواد الناتجة من التفاعل قد ازداد بمقدار 0.2 مولر فى الدقيقة . ومن ثم فإن سرعة هذا التفاعل فى ذلك الوقت هى 0.2 مولر / دقيقة .

### العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل :

هناك عوامل كثيرة تؤثر فى سرعة التفاعل ومن أهمها طبيعة المواد المتفاعلة وحالتها ، وتأثير العوامل المساعدة ، ودرجة الحرارة وتأثير التركيز . وسنوضح تأثير كل من هذه العوامل فيما يلى :

#### ١ - طبيعة المواد المتفاعلة :

تتفاعل المواد الأيونية بسرعة كبيرة بينما تتفاعل المواد الجزيئية ببطء وذلك لأن الجزيئات لابد أن تتفكك أو أن يحدث لها بعض التغيرات قبل أن تتفاعل .

#### ٢ - حالة المواد المتفاعلة :

إذا كانت المواد المتفاعلة من نفس الصنف فإن ذلك يساعد على حدوث التفاعل ، أما إذا كانت مخلوطا من صنفين مثل سائل وصلب أو غاز وصلب ، أو سائلان لا يمتزجان .. إلخ . فإن التفاعل يحدث فقط عند السطح الفاصل بين الصنفين ، ولذلك فإن التقليب يزيد من سرعة التفاعل ، وإذا كان أحد الصنفين مادة صلبة فإن تكسيهه إلى دقائق صغيرة يساعد على حدوث التفاعل بسرعة .

#### ٣ - تأثير العوامل المساعدة :

هناك مواد تساعد على إنهاء بعض التفاعلات بسرعة . هذه المواد قد لا تدخل فى التفاعل ، وقد تدخل فى أحد مراحلها لكنها فى كل الأحوال تبقى فى نهاية التفاعل على صورتها الأصلية ، أى دون يتغير تركيبها الكيميائى . وتعرف هذه المواد بالمواد الحافزة أو العوامل المساعدة .

#### ٤ - تأثير درجة الحرارة ،

من الحقائق المعروفة أن جميع التفاعلات تقريبا تزداد سرعتها بإزدياد درجة الحرارة ، ويمكن أن يقال بوجه عام أن زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر درجات يضاعف من سرعة التفاعل أو يزيد ثلاث أمثال السرعة الأصلية تقريبا ، ويرجع إزدياد السرعة بزيادة درجة الحرارة إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات مما يزيد من إحتمال تصادمها مع بعضها ويترتب على ذلك زيادة سرعة التفاعل .

#### ٥ - تأثير التركيز - قانون فعل الكتلة ، The Law of mass action

زيادة التركيز معناه زيادة عدد الجسيمات الموجودة فى وحدة الحجم وعلى ذلك فإن زيادة التركيز تزيد من عدد الصدمات التى يمكن أن تحدث بين جسيمات المواد المتفاعلة وتبعاً لذلك تزداد سرعة التفاعل .

ولقد أثبت العاملان فاج وجولد برج فى 1867 صحة هذا الإستنتاج عمليا ووضعوا قانون فعل الكتلة الذى ينص :

« عند ثبوت درجة الحرارة تناسب سرعة تفاعل كيميائى تناسباً طردياً مع حاصل ضرب التراكيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة - كل مرفوع إلى أس يساوى عدد الجزيئات أو الأيونات الموضح فى معادلة التفاعل» .

#### تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات العكسية :

يمكن أن نصف حالة الإتزان الكيميائى للتفاعلات العكسية بصيغة رياضية وذلك بتطبيق قانون فعل الكتلة على هذه التفاعلات وهى فى حالة الإتزان ولنأخذ التفاعل الآتى :





حيث A, B هى المواد الداخلة فى التفاعل الطردى و C, D المواد الناتجة من هذا التفاعل والعكس بالنسبة للتفاعل المضاد .

فى أى لحظة أثناء التفاعل فإن سرعة التفاعل الطردى تتناسب طردياً مع تركيز كل من B, A . وبالمثل سرعة التفاعل المضاد  $V_2$  تتناسب طردياً مع تركيز كل من D, C أى أن :

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

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

حيث  $k_1, k_2$  ثابتى السرعة للتفاعل الطردى والعكسى على الترتيب . وعند الوصول إلى حالة الإتزان تتساوى سرعة كل من التفاعلين أى أن :

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

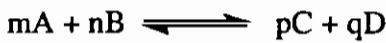
$$\therefore [C] [D] / [A] [B] = k_1 / k_2$$

وبما أن كل من  $k_1, k_2$  مقدار ثابت فإن النسبة بينهما تكون أيضاً مقدارا ثابتا ترمز له بالرمز K أى أن :

$$[C] [D] / [A] [B] = K$$

حيث [A], [B], [C], [D] تمثل تركيزات المواد المتفاعلة عندما يكون التفاعل فى حالة إتزان . ويعرف K بثابت الإتزان .

ويمكن وضع المعادلة الأخيرة فى صورة عامة . فإذا كان لدينا التفاعل :



بحيث يعبر عن سرعة التفاعل الطردى  $V_1$  كما يلى :  $V_1 = k_1 [A]^m \cdot [B]^n$

ويعبر عن سرعة التفاعل العكسى  $V_2$  كما يلى :  $V_2 = k_2 [C]^p \cdot [D]^q$

وعند حالة الإتزان يكون  $V_2 = V_1$  ومنها :

$$k_1 [A]^m \cdot [B]^n = k_2 [C]^p \cdot [D]^q$$

$$k_1 / k_2 = [C]^p \cdot [D]^q / [A]^m \cdot [B]^n = K$$

أى أن حاصل ضرب الكتل الفعالة للمواد الناتجة مقسوما على حاصل ضرب الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة يساوى مقدار ثابت عند درجة حرارة ما .

ويمكن التعبير عن «الكتلة الفعالة» لمادة ما بإحدى الطريقتين التاليتين .

(أ) درجة التركيز الجزيئية (عدد الجزيئات الجرامية فى اللتر) مرفوعة إلى أس مساو لعدد

الجزيئات الجرامية الذى يظهر فى معادلة التفاعل وفى هذه الحالة يرمز لثابت الإتزان بالرمز K

(ب) الضغط الجزيئى (فى حالة الغازات) مرفوعا إلى أس مساو لعدد الجزيئات الجرامية

الذى يظهر فى معادلة التفاعل وفى هذه الحالة يرمز لثابت الإتزان بالرمز  $K_p$  .

العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  : **The relation between  $K_p$  and  $K_c$**

من المعلوم أن درجة التركيز الجزيئية C عدد الجزيئات الجرامية فى اللتر أى أن :

$$C = n/V$$

حيث  $W/M = n$  عدد الجزيئات الجرامية و V الحجم باللتر .

$$PV = nRT$$

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

$$\therefore C = \frac{P}{RT}$$

وبالتعويض عن التركيز بهذه القيمة فى المعادلة (١) نجد أن :

$$K_C = \frac{\left(\frac{P_C}{R}\right)^p \left(\frac{P_D}{RT}\right)^q}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^m \left(\frac{P_B}{RT}\right)^n}$$

$$\therefore K_C = \left(\frac{1}{RT}\right)^{(p+q)-(m+n)} \times \frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^m \cdot P_B^n}$$

ومنها نجد أن :

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

حيث أن  $(p + q) - (m + n)$  تمثل بالتغير في عدد الجزيئات في التفاعل ويعبر عنها بالرمز  $\Delta n$  .

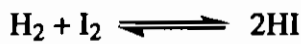
وعند تساوى عدد الجزيئات الجرامية للمواد الناتجة والمواد المتفاعل فإن :  $K_P = K_C$  .

#### حالات الاتزان الكيميائي :

يمكن أن نميز بين ثلاث حالات للإتزان الكيميائي وهي :

#### (أ) الإتزان المتجانس :

ويختص هذا النوع بالتفاعلات التي تتم في وسط متجانس حيث تكون جميع المواد المتفاعلة من نفس الصنف ومن أمثلة الإتزان المتجانس في الحالة الغازية ما يلي :



ومن أمثلة الإتزان المتجانس في الحالة السائلة تفاعل الكحول مع حمض الخليك :



(ب) الاتزان غير المتجانس :

ويتص هذا النوع بالتفاعلات غير المتجانسة حيث لا تكون جميع المواد المتفاعلة من نفس الصنف فقد يكون بعضها صلبا والبعض الآخر سائلا أو غازيا ومن أمثلة ذلك :



(ج) الاتزان في المحاليل الإلكتروليتية :

ويشمل هذا النوع تأين الأحماض والقواعد والتفاعلات الأيونية ومن أمثلتها :



العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي :

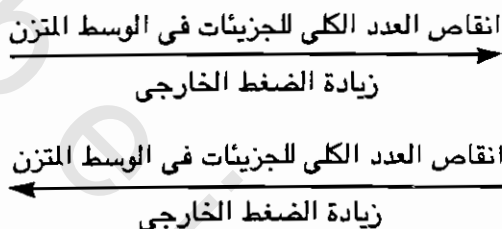
قاعدة لوشاتيليه ، Le Chtaeller's Principle

تتأثر حالة الإتزان في تفاعل كيميائي بعدة عوامل أهمها الضغط ودرجة الحرارة ودرجة التركيز ، ويمكن معرفة تأثير هذه العوامل من القاعدة التي وضعها لوشاتيليه وتنص على أنه «إذا أثر مؤثر ما على تفاعل كيميائي في حالة إتزان فإن التفاعل يغير من إتجاهه بحيث يصاد فعل هذا المؤثر» .

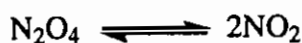
وفيما يلي نوضح تأثير كل عامل على حده :

## ١ - تأثير الضغط :

يمكن التمثيل لذلك بتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لتكوين غاز النشادر حيث يمكن القول بأن زيادة الضغط يؤدي إلى زيادة النسبة المئوية للنشادر في وسط التفاعل . ولننظر ذلك عند تغير عدد الجزيئات في المخلوط الغازي .



فزيادة الضغط تعمل على تكوين غاز النشادر من النيتروجين والهيدروجين بينما نقص الضغط يعمل على تحلل غاز النشادر إلى النيتروجين والهيدروجين كذلك يزداد تحلل رابع أكسيد النيتروجين إلى ثاني أكسيد النيتروجين كلما قل الضغط كما يتضح من المعادلة .



أما التفاعلات التي يتساوى فيها عدد الجزيئات في جانبي المعادلة فلا تتأثر حالة الإتزان فيها بالضغط .

## ٢ - تأثير درجة الحرارة :

حسب قاعدة لوشاتيليه تعمل زيادة درجة الحرارة على أن يتجه التفاعل نحو الجهة التي تمتص فيها الحرارة أي أنها تعمل على حدوث التفاعل الماص للحرارة كما أن نقص درجة الحرارة تعمل على أن يتجه التفاعل نحو الجهة التي تنطلق فيها الحرارة فمثلا عند تكون

تفاعل طارد للحرارة  
تبريد



$$\Delta H = - 22 \text{ K. cal}$$

تفاعل ماص للحرارة  
تسخين

النشادر من عناصره حسب المعادلة .

زيادة درجة الحرارة تعمل على تحليل النشادر كما أن نقص درجة الحرارة يعمل على تكوين النشادر من عناصرها .

### ٣ - تأثير درجة التركيز :

(أ) زيادة تركيز إحدى المواد المتفاعلة يزيح الإتزان إلى اليمين (يقوى من التفاعل الطردى) وزيادة تركيز إحدى نواتج التفاعل يزيح الإتزان إلى اليسار (يقوى من لتفاعل العكسى) .

(ب) نقص تركيز إحدى المواد الداخلة فى التفاعل يزيح الإتزان إلى اليسار ، أما نقص تركيز إحدى المواد الناتجة من التفاعل فيزيح الإتزان إلى اليمين .

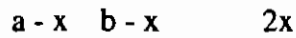
### تطبيقات قانون فعل الكتلة فى الاتزان الكيمائى :

(١) - التفاعلات التى تتم دون تغيير فى عدد الجزيئات :

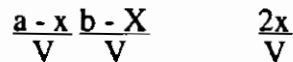
إتحاد اليود بالهيدروجين :



بداية التفاعل



عدد الجزيئات عند الإتزان



درجات التركيز الجزيئية عند الإتزان

وبما أن عدد جزيئات المواد الداخلة في التفاعل يساوى عدد جزيئات الناتجة أى لم يحدث

تغير فى عدد الجزيئات وبالتالي  $n = 0$  = صفر ومنها  $K_p = K_c$

بتطبيق قانون فعل الكتلة يمكن حساب كل من  $K_p = K_c$

لحساب ثابت الاتزان للتركيز  $K_c$  :

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

حيث

$$[HI]^2 = \left(\frac{2x}{V}\right)^2, [I_2] = \frac{b-x}{V}, [H_2] = \frac{a-x}{V}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{b-x}{V}\right)\left(\frac{a-x}{V}\right)}$$

$$K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

لحساب ثابت الاتزان للضغط  $K_p$  :

حيث  $P_{HI}, P_{I_2}, P_{H_2}$  هى الضغوط الجزئية لكل من يوديد الهيدروجين واليود والهيدروجين

على الترتيب ويمكن حساب قيمتها من القانون :

الضغط الجزئى = الكسر الجزئى  $\times$  الضغط الكلى .

أى أن :

$$P_{HI} = \frac{2x}{(a+x)} \cdot P, P_{H_2} = \frac{a-x}{(a+x)} \cdot P, P_{I_2} = \frac{b-x}{(a+x)} \cdot P$$

بالتعويض عن قيم كل من  $P_{HI}, P_{I_2}, P_{H_2}$  فى المعادلة يمكن إيجاد قيمة  $K_p$  .

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{a+x}\right)^2 \cdot p^2}{\left(\frac{a-x}{a+x}\right)\left(\frac{b-x}{a+x}\right) p^2}$$

$$K_p = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

أى أن  $K_p = K_c$  كما أن تغير الحجم والضغط لا يؤثر على حالة الإتزان .

(أ) التفكك الحرارى لرابع أكسيد النيتروجين :



إذا بدأنا بجزء جرامى من رابع أكسيد النيتروجين فى جم فقط (V) لترا وكان التفكك منه فى حالة الإتزان هو (x) جزئ جرامى فإنه يتكون (2x) جزئ جرامى من ثانى أكسيد النيتروجين ويبقى (1 - x) جزئ جرامى من رابع أكسيد النيتروجين ، وبذلك تكون درجات التركيز الجزيئية والكتل الفعالة كما يلى :

$$N_2O_4 = \frac{1-x}{V} \quad 2NO_2 = \frac{2x}{V}$$



1	0	بداية التفاعل
1 - x	2x	عدد الجزيئات الجرامية عند التركيز
$\frac{1-x}{V}$	$\frac{2x}{V}$	درجات التركيز الجزيئية عند الإتزان

وبما أن عدد جزيئات المواد الداخلة فى التفاعل لا يساوى عدد جزيئات المواد الناتجة  
 .  $K_p \neq K_c$  ومنها  $n = 1$



بتطبيق قانون فعل الكتلة يمكن حساب كل من  $K_c$  وكذلك  $K_p$

لحساب ثابت الاتزان الكيميائي للتركيز  $K_c$

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V}} = \frac{4x^2}{(1-x)V}$$

يتضح من المعادلة السابقة أن  $K_c$  تعتمد على الحجم ( $V$ ) وعلى ذلك فهي تعتمد على الضغط الكلي . وواضح أنه كلما زادت قيمة ( $V$ ) يجب أن تزيد أيضاً قيمة ( $x$ ) حتى تبقى  $K_2$  ثابتة . أى أن زيادة الحجم أو نقص الضغط كما يتضح من حساب  $K$  تعمل على تحلل رابع أكسيد النيتروجين كما أن زيادة الضغط تعمل على إتحاد جزيئات ثاني أكسيد النيتروجين لتكوين رابع أكسيد النيتروجين .

لحساب ثابت الاتزان الكيميائي للضغط  $K_p$  :

فإذا كان الضغط الكلي للمخلوط  $P$  إن الضغوط الجزئية تكون كما يلي :

$$\therefore K_p = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2 \cdot P^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right) \cdot P} = \frac{4x^2}{(1-x)} \cdot P$$

ثانياً ، التفاعلات المتجانسة في الحالة السائلة :

يعتبر تكوين الإسترات العضوية من أفضل الأمثلة للإتزان المتجانس بالمحاليل مثل تفاعل الكحول الإيثيلي مع حمض الخليك لتكوين خلات الإيثيل والماء .



a	b	0	0	بداية التفاعل
a - x	b - x	x	x	عدد الجرامات الجزئية عند الإتزان
$\frac{a-x}{V}$	$\frac{b-x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$	درجات التركيز الجزئية عند الإتزان

$$\therefore K_c = \frac{\left(\frac{X}{V}\right)\left(\frac{X}{V}\right)}{\left(\frac{a-X}{V}\right)\left(\frac{b-X}{V}\right)} = \frac{X^2}{(a-x)(b-x)}$$

ثالثا، الإتزان في التفاعلات غير المتجانسة،

في التفاعلات غير المتجانسة توجد المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة في حالات مختلفة فقد يكون بعضها غازيا والبعض الآخر سائلا أو صلبا ، والكثير من هذه التفاعلات عكسي ، فمثلا تتحلل كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون . كما في المعادلة :



حيث (s) ترمز إلى الحالة الصلبة ، وترمز (g) إلى الحالة الغازية ولا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة إلا في التفاعلات المتجانسة إلا أنه يمكن أن يطبق في التفاعلات الغير متجانسة إذا افترضنا أنها تحدث بين المواد وهي على حالة واحدة ، ففي التفاعل السابق يمكن إعتبار التفاعل متجانسا إذا وجدت كل من كربونات الكالسيوم وأكسد الكالسيوم في الحالة البخارية وفي هذه الحالة يمكن التعبير عن ثابت الإتزان  $K_p$  كما يلي :

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

وحيث أنه في هذه الحالة يكون الضغط الجزئي لكل من  $\text{CaO}$  ،  $\text{CaCO}_3$  مساويا لضغط البخار عند درجة الحرارة التي يحدث فيها التفاعل . وحيث أن هذا الضغط يبقى ثابتا طالما كان البخار في حالة إتزان مع المادة الصلبة فإن قيمة كل من  $P_{\text{CaO}}$  و  $P_{\text{CaCO}_3}$  تبقى ثابتة وإنز :

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

أي أن التفاعل يكون في حالة إتزان عند درجة حرارة ما عندما يكون الضغط الجزئي لنواتج أكسيد الكربون ثابتا .

أمثلة محلولة

مثال (١) :

في التفاعل :  $A + 2B \rightleftharpoons C$  ، كانت تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة عند حالة الاتزان هي  $[A] = 0.6$  مول / لتر ،  $[B] = 1.2$  مول / لتر ،  $[C] = 2.16$  مول / لتر . فأحسب أولاً : ثابت الاتزان ثانياً : التركيزات الإبتدائية للمواد المتفاعلة .

الحل

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2} = \frac{2.16}{0.6 \times (1.2)^2} = 2.5$$

أولاً :

ثانياً : نلاحظ من معادلة التفاعل أنه يلزم جزيء من المادة A ليتفاعل مع جزيئان من المادة B ليتكون جزيء من المادة C . وهكذا فإنه عندما يتكون 2.16 مول من المادة C . فإن هذا يعنى أن 2.16 مول من المادة A قد تفاعلت مع  $(2 \times 2.16) = 4.23$  مول من المادة B وبذلك تكون التركيزات الإبتدائية هي  $[A] = 0.6 + 2.16 = 2.76$  مول / لتر ،  $[B]$  تساوى  $5.52 = 1.2 \times 4.32$  مول / لتر .

مثال (٢) :

تفاعل 8 مول من ثاني أكسيد الكبريت مع 4 مول من الأكسجين فى إناء مغلق عند درجة حرارة ثابتة ليتكون ثالث أكسيد الكبريت حسب المعادلة الآتية :



فإذا كان الضغط الكلى للغازات المتفاعلة عند بداية التفاعل يساوى 3 جو . إحسب الضغوط الجزيئية لمكونات الخليط عند الاتزان إذا تبقى % 20 من كمية غاز ثاني أكسيد الكبريت المتفاعلة .

الحل

حيث أنه قد تبقى % 20 من كمية ثاني أكسيد الكبريت عند الإتزان فهذا يعنى :

$$\text{أولا عدد الجرامات الجزيئية الغير متفاعلة منه} = \frac{8 \times 20}{100} = 1.6 \text{ مول .}$$

$$\text{ثانيا : عدد الجرامات الجزيئية المتفاعلة} = 8 - 1.6 = 6.4 \text{ مول .}$$

وحسب معادلة التفاعل فإن جزيئين من ثاني أكسيد الكبريت تتفاعل مع جزيئ من غاز الأوكسجين لتنتج جزيئان من ثالث أكسيد الكبريت وبالتالي فإنه عندما يتفاعل 6.4 مول من ثاني أكسيد الكبريت تتفاعل 3.2 مول من الأوكسجين ويتكون 6.4 مول من ثالث أكسيد الكبريت . وهكذا فإنه عند الإتزان تكون تركيزات المواد المتفاعلة والناجة كما يلى :

$$\text{مول } [O_2] = 4 - 3.2 = 0.8 \text{ ، مول } [SO_2] = 1.6$$

$$\text{مول } [SO_3] = 6.4$$

وحيث أن الضغط الكلى يتناسب مع عدد الجرامات الجزيئية الكلية للمخلوط عند ثبوت درجة الحرارة والحجم فإن الضغط الكلى للمخلوط يمكن حسابه من المعادلة

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{N_1}{N_2} \quad \therefore \frac{3}{P_2} = \frac{4 + 8}{1.6 + 6.4 + 0.8}$$

ومنها نجد أن الضغط الكلى للمخلوط عند الإتزان  $P_2 = 2.2$  جو وتكون الضغوط الجزيئية

لمكونات المخلوط تبعا لقانون دالتون كما يلى :

$$P_{SO_2} = 2.2 \times \frac{1.6}{8.8} = 0.4 \quad \text{جو}$$

$$P_{O_2} = 2.2 \times \frac{0.8}{8.8} = 0.2 \quad \text{جو}$$

$$P_{SO_3} = 2.2 \times \frac{6.4}{8.8} = 1.6 \quad \text{جو}$$

مثال (٣) :

عند درجة حرار 850°م كان ثابت الإتنان  $K_c$  للتفاعل التالي :



يساوى واحد . فإذا كانت التركيزات الإبتدائية للمواد المتفاعلة علي النحو التالي :  $0.8 = [\text{H}_2]$  مول / لتر ،  $0.2 = [\text{CO}_2]$  مول / لتر . إحسب تركيزات مكونات المخلوط الغازى عند حالة الإتنان .

الحل

نفرض أن  $x$  جرام جزئى / لتر من ثانى أكسيد الكربون قد تفاعلت حتى لحظة الإتنان . وطبقا لمعادلة التفاعل فإنه لابد أن يتفاعل أيضا  $x$  جرام جزئى لتر من غاز الهيدروجين ليتكون  $x$  جرام جزئى من كل من بخار الماء وأول أكسيد الكربون وتصبح تركيزات مكونات المخلوط الغازى عند لحظة الإتنان كما يلي :  $[\text{H}_2] = 0.8 - x$  مول / لتر و  $[\text{CO}_2] = 0.2 - x$  مول / لتر ،  $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = x$  مول / لتر ، وبالتعويض فى معادلة الإتنان الكيميائى

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

نجد أن

$$1 = \frac{x^2}{(0.2 - x)(0.8 - x)}$$

ومنها نجد أن  $x = 0.16$  مول / لتر وتصبح تركيزات مكونات المخلوط الغازى عند لحظة الإتنان على النحو التالى :

$$[\text{H}_2] = 0.8 - 0.16 = 0.64 \text{ مول / لتر}$$

$$[\text{CO}_2] = 0.2 - 0.16 = 0.04 \text{ مول / لتر}$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0.16 \text{ مول / لتر}$$

مثال (٤) :

عند تسخين يوديد الهيدروجين فإنه يتحلل كما يلي :



فإذا كان ثابت الإتزان الكيميائي للتفاعل  $K_c$  يساوى  $\frac{1}{64}$  . إحسب نسبة يوديد الهيدروجين المتفكك عند لحظة الإتزان .

الحل

نفرض أن التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين يساوى ٢ مول / لتر ومن معادلة التفاعل يتضح أنه عندما يتفاعل  $x$  مول / لتر من يوديد الهيدروجين يتكون  $\frac{x}{2}$  مول / لتر من كل من اليود والهيدروجين وبالتعويض فى معادلة الإتزان الكيميائي كما يلي :

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

نجد أن

$$\frac{1}{64} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(2-x)^2}$$

ومنها نجد أن

$$\frac{1}{8} = \frac{x}{2(2-x)}$$

$$x = 0.4 \text{ مول / لتر}$$

ويحل المعادلة فإن

أى أنه عند لحظة الإتزان تحلل 0.4 مول / لتر من يوديد الهيدروجين وتصبح النسبة المئوية

$$\text{للتحلل} = \frac{10 \times 0.4}{2} = 20\%$$

مثال (5) :

عند تسخين مخلوط من أول أكسيد الكربون والكلور فى إناء مغلق يتكون غاز الفوسجين ونحصل على حالة الإتزان الكيميائي التي يعبر عنها بالمعادلة :



وضح كيف تتغير سرعة كل من التفاعل الطردى والعكس ، إذا نقص حجم المخلوط الغازي بحيث يتضاعف الضغط بفرض ثبوت درجة الحرارة . وهل يؤدي هذا التغير إلى إزاحة الإتزان .

الحل

نفرض أن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة عند الإتزان تكون على النحو التالي :

$$[\text{CO}] = a , [\text{Cl}_2] = b , [\text{COCl}_2] = c$$

وبذلك تكون سرعة التفاعل الطردى هي :

$$V_f = k_f \cdot a \cdot b \dots\dots\dots (1)$$

وتكون سرعة التفاعل العكسي

$$V_R = k_R \cdot C \dots\dots\dots (2)$$

فإذا إنقص حجم المخلوط الغازي إلى النصف (لكي يزداد الضغط إلى الضعف) فإن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة تزداد إلى الضعف وتصبح سرعتا التفاعل الطردى والعكسي كما يلي :

$$V_f = k_f \cdot 2a \cdot 2b \dots\dots\dots (3)$$

$$V_R = k_R \cdot 2C \dots\dots\dots (4)$$

يتضح من المعادلة (1) ، (3) أن :

$$\frac{V_f}{V_f} = \frac{k_f \cdot a \cdot b}{k_f \cdot 2a \cdot 2b} = 4$$

أى أن سرعة التفاعل الطردى قد زادت أربع مرات .

بينما يتضح من المعادلة (2) ، (4) أن :

$$\frac{V_R}{V_R} = \frac{k_R \cdot 2C}{k_R \cdot C} = 2$$

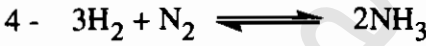
أى أن سرعة التفاعل العكسى قد زادت إلى الضعف وبهذا فإن الإتزان يختل نظراً لإاحته

فى إتجاه التفاعل الأسرع أى فى إتجاه تكوين غاز الفوسجين .



### الأسئلة

- ١ - ماذا يعنى بحالة الإتزان الكيميائي ؟ وكيف نعبر عن ذلك رياضياً ؟
- ٢ - اشتق العلاقة بين ثابتى الإتزان  $K_p$  ،  $K_c$  فى التفاعلات الغازية العكسية المتزنة ؟
- ٣ - وضح كيف يمكن التعبير رياضياً عن تأثير تغير كل من التركيز والضغط على إتزان التفاعلات العكسية الآتية :



- ٤ - اشرح مع ذكر الأمثلة - العوامل التى تؤثر على التفاعلات الكيميائية العكسية المتزنة ؟
- ٥ - اشرح قاعدة لوشاتلييه مبنياً كيف يمكن الإستفادة منها صناعياً ؟
- ٦ - «يؤثر تغير كل من التركيز والضغط ودرجة الحرارة على إتزان التفاعلات العكسية» اشرح هذه العبارة موضحاً إجابتك بالأمثلة ؟