

الفصل الثالث

الإتزان الكيمياءى

Chemical Equilibrium

تتم بعض التفاعلات بمجرد مزج المواد المتفاعلة ، وتسمى هذه التفاعلات *instantaneous reactions* ، ومثلها التبادل بين الأحماض والقلويات القوية حيث يحدث التفاعل بين الأيونات ومعظم التفاعلات العضوية وبعض التفاعلات غير العضوية هي تفاعلات بطيئة . وسرعة التفاعل *rate of reaction* هي كمية المواد المتفاعلة التي تتحول إلى النواتج فى الثانية الواحدة .

وحيث أن التفاعل ينتج عادة عن التصادم بين جزيئات المواد المتفاعلة ، فإن سرعة التفاعل تزداد كلما تقاربت جزيئات المواد المتفاعلة من بعضها ، أو زادت سرعتها . وعلى ذلك نجد أن العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل هي :

١ - درجة الحرارة :

حيث أن درجة الحرارة هي التي تحدد متوسط طاقة الحركة للجزيئات ، حسب نظرية الحركة للغازات ، فإن إرتفاع درجة حرارة المواد المتفاعلة يزيد متوسط طاقة الحركة للجزيئات المتفاعلة فتزداد سرعتها وتزيد فرص إصطدامها فتزيد سرعة التفاعل تبعاً لذلك . وبصفة عامة تتضاعف سرعة التفاعل بزيادة درجة الحرارة ١٠ درجات مئوية تقريبا .

- المواد المساعدة : The Catalysts

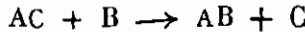
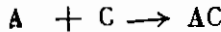
كثير من التفاعلات الكيميائية تزيد سرعتها بإضافة مواد غريبة عن المواد

المتفاعلة فائدتها تنشيط التفاعل وزيادة سرعته بدون أن تتدخل هي في التفاعل .
أى أن المادة المساعدة تبقى بعد التفاعل كما هي بدون أن يستهلك منها شيء
في التفاعل .

ويمكن أن ندرس عمل المواد المساعدة بطريقة مبسطة . فهي تنشط التفاعل
باحدى طريقتين .

أ - عن طريق التلامس وتسمى *contact catalysts* . وهي تكون عادة
في التفاعلات الغازية . حيث يحدث إدمصاص *adsorption* للمواد المتفاعلة على
سطح العامل المساعد فتتقارب جزيئاتها المتفاعلة على سطح العامل المساعد وتتقارب
جزيئاتها جدا من بعضها ينتج عنه زيادة سرعة التفاعل .

ب - عن طريق الحمل وتسمى *carrier catalysts* حيث يتفاعل العامل
المساعد مع أحد المواد المتفاعلة لتكوين مركب يتفاعل أسرع مع المادة المتفاعلة
الأخرى . وينفصل العامل المساعد ليقوم بعمله مرة أخرى . وبذلك تزيد سرعة
التفاعل . فإذا كان العامل المساعد هو *C* ، نجد أن :



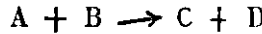
- تركيز المواد المتفاعلة :

زيادة تركيز المواد المتفاعلة يقرب بين جزيئات المواد المتفاعلة ، ويزيد من
فرص تصادمها ، مما ينتج عنه زيادة سرعة التفاعل . ودراسة عامل التركيز على
سرعة التفاعل أدى إلى قانون فعل الكتلة .

قانون فعل الكتلة The Law of Mass Action

« تتناسب سرعة التفاعل عند درجة الحرارة الثابتة طرديا مع حاصل ضرب الكتل الفعالة *active masses* للمواد المتفاعلة . » ويمكن أن تؤخذ الكتلة الفعالة للمادة على أنها تركيز المادة الجزيئي ، أى عدد جرامات المادة في اللتر .

فإذا تفاعلت المادة A مع المادة B حسب المعادلة :



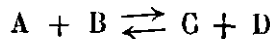
فإن سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع حاصل ضرب التركيز الجزيئي للمادتين المتفاعلتين B ، A وإذا عبرنا عن هذا التركيز بالأقواس [A] [B] :

$$\therefore v = k [A] \times [B]$$

وعند الحرارة الثابتة $v = k \times [A] \times [B]$

حيث k هو ثابت التناسب ويسمى ثابت السرعة *velocity constant* وعند بدء التفاعل تكون سرعته أعلى ما يمكن ، ويقل تركيز المواد المتفاعلة تدريجيا وتقل تبعاً له سرعة التفاعل . ويمثل ذلك بيانياً في الشكل ١٠ ومنه يتضح أنه نظرياً على الأقل ، لا يصل التفاعل إلى نهايته مطلقاً .

كثير من التفاعلات الكيميائية تفاعلات عكسية *reversible reactions* أى أن المواد الناتجة بمجرد تكونها ، تبدأ في التفاعل لتكون المواد المتفاعلة مرة أخرى . ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة :

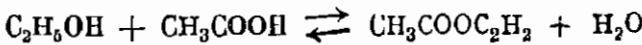


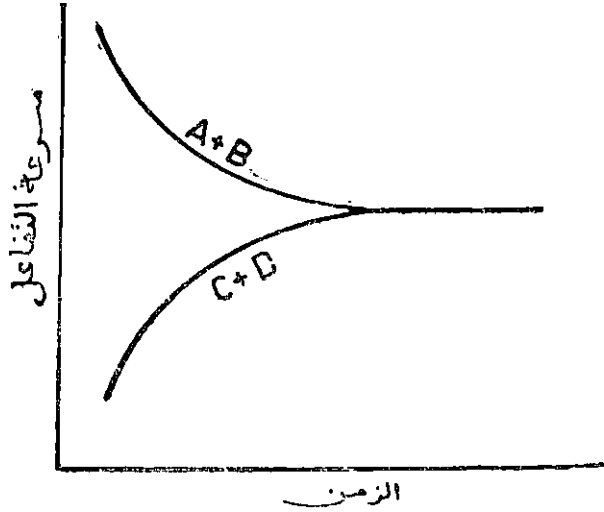


شكل (١٠)

فعندما تتفاعل المادتين A ، B تكون سرعة التفاعل أعلى ما يمكن عند بدء التفاعل وتقل السرعة مع الزمن حسب الشكل السابق حيث أن تركيز المواد المتفاعلة يقل بالتدريج . وفي الوقت نفسه تبدأ المواد الناتجة C و D في التفاعل مع بعضها بمجرد تكونها في اتجاه السهم الأسفل من المعادلة . وتكون سرعة التفاعل بطيئة في المبدأ وتزداد تدريجياً مع الزمن لزيادة تركيز المواد C ، D . وعندما تصبح سرعة التفاعل في اتجاه السهم العلوي مساوية لسرعة التفاعل في اتجاه السهم السفلي ، ويكون التفاعل قد وصل إلى حالة الاتزان **equilibrium state** ويمثل بالشكل ١١ .

من ذلك يتضح أن حالة الاتزان هي حالة ديناميكية **dynamic state** يحدث فيها التفاعل في الاتجاهين في نفس الوقت ، وبنفس السرعة . وبذلك لا يتغير تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة من التفاعل .
مثال التفاعلات العكسية هو أسترة حامض الخليك :





شكل (١١)

تحدث أسترة حامض الخليك esterification في اتجاه السهم العلوى ويحدث التميؤ hydrolysis لخلات الاثيل في اتجاه السهم السفلى .
وبتطبيق قانون فعل الكتله نجد أن :

$$v_1 \propto [A] [B]$$

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

حيث v_1 سرعة التفاعل في اتجاه السهم العلوى و k_1 ثابت السرعة لهذا التفاعل وكذلك نجد أن :

$$v_2 \propto [C] [D]$$

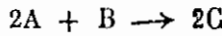
$$v_2 = k_2 [C] [D]$$

حيث v_2 سرعة التفاعل في اتجاه السهم السفلى و k_2 ثابت السرعة لهذا التفاعل

وعند حالة الاتزان نجد أن $v_1 = v_2$. وعلى ذلك فإن :

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

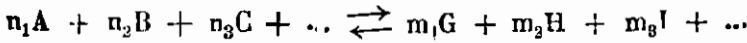
حيث K ثابت الاتزان equilibrium constant وهو مقدار ثابت عند ثبوت درجة الحرارة . ولو كان التفاعل :



فانه بتطبيق قانون فعل الكتلة نجد أن :

$$v = k [A] [A] [B]$$
$$= k [A]^2 [B]$$

وعلى ذلك في الحالة العامة :



حيث n_1 ، n_2 ، n_3 هي جزيئات A ، B ، C الداخلة في التفاعل و m_1 ، m_2 ، m_3 هي جزيئات G ، H ، I الناتجة من التفاعل ، نجد أنه في حالة الاتزان .

$$\frac{[G]^{m_1} \times [H]^{m_2} \times [I]^{m_3} \dots}{[A]^{n_1} \times [B]^{n_2} \times [C]^{n_3} \dots} = K \quad \text{عند درجة الحرارة الثابتة}$$

وثابت الاتزان لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة . فتغير تركيز المواد المتفاعله يذبح عنه تغيير تركيز المواد الناتجة حيث يؤدي في النهاية إلى نفس القيمة لثابت

الاتزان . كما أن وجود المواد المساعدة Catalysts ليس له أى تأثير على قيمة ثابت الاتزان ولكنها تساعد على الوصول إلى حالة الاتزان بسرعة أكبر .

تأثير التغير فى درجة الحرارة على ثابت الاتزان :

حيث ان ثابت الاتزان هو النسبة بين ثابتى السرعة k_1 ، k_2 كما ذكر سابقا .
وحيث ان ثابتى السرعة يتغيران بتغير درجة الحرارة بدرجتين مختلفتين فان مقدار K يتغير بتغير درجة الحرارة . فلو ادى ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة فى مقدار k_1 أكبر من k_2 فان إرتفاع درجة الحرارة يزيد من قيمة K ، وذلك لزيادة تركيز المواد الناتجة . فى هذه الحالة يكون التفاعل الاول تفاعلا ماصا للحرارة . اما إذا كان هذا التفاعل طاردا للحرارة فان الزيادة فى مقدار k_1 تكون أقل من k_2 . وعلى ذلك تتغير النسبة $\frac{k_1}{k_2}$ وتقل قيمة K ، فيقل تركيز المواد الناتجة .

ومن ذلك نتبين أن ارتفاع درجة الحرارة يساعد التفاعلات الماصة للحرارة ويعارض التفاعلات الطاردة للحرارة ، والعكس صحيح .

أنواع حالات الاتزان :

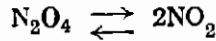
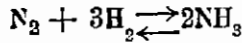
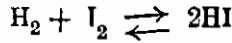
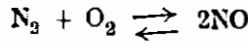
يمكن تقسيم حالات الاتزان إلى أنواع ثلاثة :

١ - الاتزان فى وسط متجانس homogeneous equilibrium :

وفيهما يحدث التفاعل فى صنف واحد one phase ، وفيها تكون المواد

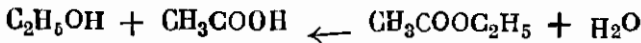
المتفاعلة والناتجة جميعها فى إحدى حالتين :

أ - الحالة الغازية مثل :

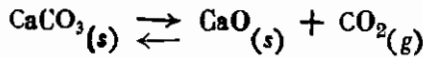


ويلاحظ أن عدد جزيئات المواد المتفاعلة يساوى عدد جزيئات المواد الناتجة في المثالين الأولين ، ولكنه يزيد عنها في المثال الثالث ، ويقل عنها في المثال الرابع .

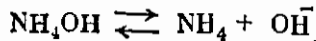
ب - الحالة السائلة كالتفاعلات في المحاليل مثل :



٢ - الاتزان فى وسط غير متجانس heterogeneous equilibrium وفيها نجد مادة أو أكثر فى الحالة الصلبة والباقي فى الحالة السائلة أو الغازية . مثال ذلك تفكك كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري) .



٣ - الاتزان بين الأيونات ionic equilibrium مثل :



الاتزان فى الحالة الغازية :

يمكن ، فى حالة التفاعل بين الغازات ، استعمال الضغوط الجزئية بدلا من التركيز حسب قانون فعل الكتلة ، حيث أن ضغط الغاز فى الحجم الثابت يتناسب

مع التركيز . وعلى ذلك نجد أنه في الحالة العامه ، عند درجة الحرارة الثابته :

$$K_p = \frac{P_G^{m_1} \times P_H^{m_2} \times P_I^{m_3} \dots}{P_A^{n_1} \times P_B^{n_2} \times P_C^{n_3} \dots}$$

حيث K_p هو ثابت الاتزان عند استعمال الضغوط الجزئية . وبفرض أن الغازات كلها تامه ، أى ينطبق عليها القانون العام للغازات ، نجد أن :

$$PV = nRT$$

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

حيث c هي التركيز ،

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

وبالتعويض عن الضغط في المعادله العامه السابقة ، نجد أن :

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{[G]^{m_1}(RT)^{m_1} \times [H]^{m_2}(RT)^{m_2} \times [I]^{m_3}(RT)^{m_3} \dots}{[A]^{n_1}(RT)^{n_1} \times [B]^{n_2}(RT)^{n_2} \times [C]^{n_3}(RT)^{n_3} \dots} \\ &= \frac{[G]^{m_1} \times [H]^{m_2} \times [I]^{m_3} \dots}{[A]^{n_1} \times [B]^{n_2} \times [C]^{n_3} \dots} \\ &\times (RT)^{(m_1 + m_2 + m_3 + \dots) - (n_1 + n_2 + n_3 \dots)} \\ &= K_c \times (RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

حيث $\Delta n =$ عدد جزيئات المواد الناتجة - عدد جزيئات المواد المتفاعلة
وعلى ذلك في المثالين السابقين لتكوين HI ، NO من عناصرهما ، نجد
أن $\Delta n =$ صفر .

$$K_p = K_c$$

أما في المثال الثالث لتكوين غاز النشادر من عناصره نجد أن :

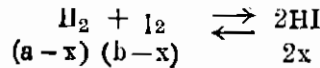
$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

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

وفي المثال الأخير لتفكك N_2O_4 نجد أن $\Delta n = 2 - 1 = 1$

$$\therefore K_p = K_c \times RT$$

مثال من التفاعلات حيث $\Delta n =$ صفر :



نفرض ، في التفاعل السابق ، أننا بدأنا التفاعل بعدد a جرام جزيء من
الايروجين و b جرام جزيء من اليود وأنه في حالة الاتزان يتم اتجاد x
جرام جزيء من كل منها لتكوين $2x$ جرام جزيء HI . فيكون الباقي بدون
تفاعل $(a-x)$ جرام جزيء إيدروجين و $(b-x)$ جرام جزيء يود. فإذا كان
الحجم الكلي v ، يكون تركيز المواد المتفاعلة والناتجة هي :

$$\frac{2x}{v} , \frac{b-x}{v} , \frac{a-x}{v}$$

على الترتيب . وبتطبيق قانون فعل الكتلة نجد أن :

$$K_c = \frac{(HI)^2}{(H_2)(I_2)}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{v}\right)}{\left(\frac{a-x}{v}\right)\left(\frac{b-x}{v}\right)}$$

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

وباستعمال قانون دالتون للضغوط الجزئية نجد أن الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة ، في حالة الاتزان هي :

$$P_{H_2} = \frac{a-x}{a+b} \times P$$

$$P_{I_2} = \frac{b-x}{a+b} \times P$$

$$P_{HI} = \frac{2x}{a+b} \times P$$

حيث P هو الضغط الكلي . وعلى ذلك نجد أن :

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{a+b} \times P\right)^2}{\left(\frac{a-x}{a+b} \times P\right)\left(\frac{b-x}{a+b} \times P\right)}$$

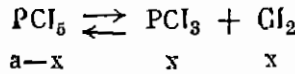
$$= \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

في المثال ، حيث $\Delta n = 0$ نلاحظ الآتي :

$$١ - \text{ أن } K_c = K_p \text{ كما ذكرنا سابقا .}$$

٢ - أنه لا يوجد في المعادلة النهائية الرمز v في حالة K_c ، أو الرمز P في حالة K_p ، مما يدل أن أى تغيير في الحجم أو الضغط ليس له تأثير على التفاعل .

مثال من التفاعلات حيث Δn موجبة :



إذا بدأنا التفاعل بـ a جرام جزىء من PCl_5 ، وعند الاتزان ، يكون x جرام جزىء قد تفكك إلى x جرام جزىء PCl_3 و x جرام جزىء Cl_2 . وبفرض أن الحجم v ، يكون تركيز المواد المتفاعلة والناجثة هي $\frac{a-x}{v}$ ، $\frac{x}{v}$ ، $\frac{x}{v}$ على الترتيب . وإذا كان الضغط الكلى هو P ، تكون الضغوط الجزئية هي

$$\frac{x}{a+x} P , \frac{x}{a+x} P , \frac{a-x}{a+x} P$$

$$\therefore K_c = \frac{(\text{PCl}_3) (\text{Cl}_2)}{(\text{PCl}_5)}$$

$$= \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{a-x}{v}} = \frac{x^2}{(a-x) v}$$

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

$$= \frac{\frac{x}{a+x} P \cdot \frac{x}{a+x} P}{\frac{a-x}{a+x} P}$$

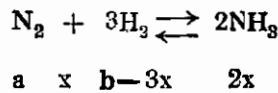
$$= \frac{x^2 P}{(a-x)(a+x)} = \frac{x^2 P}{(a^2 - x^2)}$$

فإذا كان $a=1$ ، فإن x تصبح درجة التفكك a .

$$K_p = \frac{a^2 P}{1 - a^2}$$

نلاحظ في هذه الحالة أن الرمز v يوجد في المقام في حالة معادلة K_c والرمز P في البسط في حالة K_p . من ذلك يتضح أن انخفاض الحجم أو زيادة الضغط لا بد أن يقابله انخفاض في قيمة x ، حيث K_c أو K_p مقدار ثابت عند ثبوت درجة الحرارة . أي أن زيادة الضغط يخفض المواد الناتجة .

مثال من التفاعلات حيث Δn سالبة :



إذا كانت المواد المتفاعلة عند بدء التفاعل هي a جرام جزئى نيتروجين و b جرام جزئى إيدروجين ، ففي حالة الاتزان نجد أن عدد جزيئات النيتروجين والايديروجين والنشادر المتكون تصبح $(a - x)$ ، $(b - 3x)$ ، $2x$ على الترتيب ، حيث اتحد x جرام جزئى من N_2 مع $3x$ جرام جزئى H_2 لتكوين $2x$ جرام جزئى NH_3 ولم يتفاعل الباقي . فإذا كان الحجم v نجد أن تركيز المواد المتفاعلة والناتجة هي على الترتيب .

$$\frac{2x}{v} , \frac{b-x}{v} , \frac{a-x}{v}$$

و بتطبيق قانون فعل الكتلة :

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{(NH_3)^2}{(N_2)(H_2)^3} \\ &= \frac{\left(\frac{2x}{v}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{v}\right)\left(\frac{b-3x}{v}\right)^3} \\ &= \frac{4x^2v^2}{(a-x)(b-3x)^3} \end{aligned}$$

زيادة الضغط أو انخفاض الحجم في هذه الحالة يقابلها ارتفاع في قيمة x حتى تبقى K_c ثابتة ، أى تزيد المواد الناتجة .

مثال ١ :

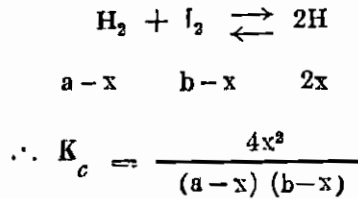
سخن ٢٥٠ جرام جزىء من الايدروجين و ١٨٠ جرام جزىء من اليود عند حجم ثابت إلى درجة ٤٦٥° م. وفي حالة الاتزان تكون ٣٠٨ جرام جزىء من يوديد الايدروجين .
إحسب : أ) ثابت الاتزان للتفاعل .

ب) تركيب الخليط عند حالة الاتزان الناتج من تسخين ٧٦٢ جرام يود مع ٢٠٠ جرام أيدروجين عند ٤٦٥° م.

ج) درجة تفكك غاز يوديد الايدروجين النقي عند ٤٦٥° م.

د) كم جراما من اليود يجب إضافتها إلى جرام جزىء واحد HI حتى تصبح درجة تفكك يوديد الايدروجين ١٠٪ عند ٤٦٥° م ؟
(الوزن الذرى لليود = ١٢٧)

الحل
(أ)



$$a = 0.25 \quad b = 0.18 \quad 2x = 0.308$$

$$\therefore x = 0.154$$

$$K_c = \frac{4 \times (0.154)^2}{(0.25 - 0.154)(0.18 - 0.154)}$$

$$K_c = 38$$

(ب)

$$a = \frac{0.2}{2} = 0.10 \text{ mole}$$

$$b = \frac{76.2}{254} = 0.30 \text{ mole}$$

$$38 = \frac{4x^2}{(0.1-x)(0.3-x)}$$

$$\therefore x = 0.352 \quad \text{or} \quad 0.0953$$

الاجابه الاولى غير ممكنة حيث أن (١-x) ، (b-x) تصبح سالبة

$$\therefore x = 0.0953$$

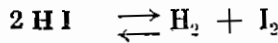
ويكون تركيب الخليط في حالة الاتزان هو .

$$H_2 \quad (a-x) = 0.1 - 0.0953 = 0.0047 \text{ mole}$$

$$I_2 \quad (b-x) = 0.3 - 0.0953 = 0.2047 \text{ mole}$$

$$HI \quad 2x = 2 \times 0.0953 = 0.1906 \text{ mole}$$

(ح) إذا بدأنا التفاعل باثنين جرام جزىء HI و بفرض أن درجة التفكك هي a ، يكون مقدار ما تفكك من HI هو $2a$.



$$2(1-a) \quad a \quad a$$

$$K_c = \frac{(HI)^2}{(H_2)(I_2)} = 38$$

$$38 = \left\{ \frac{2(1-a)}{a \times a} \right\}^2$$

$$\therefore 38 a^2 = 4 - 8a + 4a^2$$

$$a = 0.245 \text{ or } -0.48$$

والمقدار السالب إجابته غير ممكنه ، إذا درجة التفكك هي 0.245 والنسبة المتوية للتفكك هي 49% .

(د) بفرض أننا أدخلنا y جرام جزىء من اليودي في إناء التفاعل الذى يحوى 2 جرام جزىء HI . والمطلوب أن تكون درجة التفكك a تساوى 0.01 .

حالة الاتزان نجد أن .

$$\text{moles of H}_2 = 0.1$$

$$\text{moles of I}_2 = 0.1 + y$$

$$\text{moles of HI} = 2(1 - 0.1)$$

$$K_c = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2) (\text{I}_2)}$$

$$38 = \frac{\{2(1-0.1)\}^2}{0.1(0.1+y)}$$

$$\therefore 3.24 = 0.38 + 3.8 y$$

$$\therefore y = 0.752 \text{ mole}$$

وهي الكمية المضافة إلى ٢ جرام جزيء HI . والكمية المضافة إلى جرام

$$\text{جزيء واحد من HI هي } \frac{0.752}{2} = \text{mole } 0.376$$

مثال ٢ .

النسبة المئوية لتفكك N₂O₄ هي ٤٧٪ عند درجة ٤٥° م وتحت

٤٥٦ مم زئبق .

أحسب : أ) ثابت الاتزان K_p .

ب) النسبة المئوية لتفكك N₂O₄ تحت نفس درجة الحرارة

وضغط ٢٥٠ جو .

ج) ثابت الاتزان K_c عند ٤٥° م .

الحل



$$1 - a \quad 2a$$

$$1 - a + 2a = 1 + a \quad \text{العدد الكلي للجزيئات}$$

$$a = 0.47$$

$$P = \frac{456}{760} = 0.60 \text{ atmospheres}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - a}{1 + a} P \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2a}{1 + a} P$$

$$\therefore K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2a}{1+a}P\right)^2}{\frac{1-a}{1+a}P} = \frac{4a^2P}{1-a^2}$$

$$\therefore K_p = \frac{4 \times 0.47^2 \times 0.6}{1 - 0.47^2} = 0.68$$

(ب)

$$K_p = \frac{4a^2 \times 0.25}{1 - a^2} = 0.68$$

$$\therefore a^2 = 0.404$$

$$a = 0.6362$$

والنسبة المئوية لتفكك N_2O_4 تحت ضغط ٠.٢٥ جو هي ٦٣.٦٢ %

(ج)

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

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

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{06.8}{0.082 \times 318} = 0.026$$

مثال (٣) :

النسبة المئوية لتفكك خامس كلوريد الفوسفور عند درجة ٢٥٠°م والضغط الجوي هي ٨٠٪ .

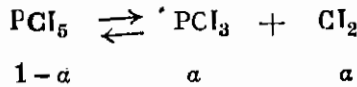
أحسب : أ) درجة تفكك PCl_5 عند وضع ٠.١ جرام جزئ منه في إناء سعة ٤ لتر عند ٢٥٠°م .

ب) درجة تفكك PCl_5 عند وضع ٠.١ جرام جزئ منه في إناء سعة ٤ لتر يحتوي على ٣٠٥٥ جرام من غاز الكلور .

(الوزن الذري للكلور ٣٥.٥) .

الحل :

(١)



فإذا بدأنا بـ ١ جرام جزئ واحد من PCl_5 وكانت درجة التفكك α

$$\therefore K_p = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

$$= \frac{0.802 \times 1}{1 - 0.802} = 17.8$$

$$\therefore K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{1.78}{0.082 \times 523} = 0.0415$$

$$\therefore K_c = \frac{x^3}{(a-x)v}$$

$$\therefore 0.0415 = \frac{x^3}{(0.1-x)4}$$

$$x = 0.0674 \text{ or } -0.2334$$

والنتيجة السالبة غير ممكنة .

∴ يتفكك ٠.٠٦٧٤ جرام جزى^٤ HI من ٠.١ جرام جزى^٤ الموجوده بالاناء

$$\alpha = \frac{0.0674}{0.1} = 0.674 \quad \text{وتكون درجة التفكك}$$

$$3.55 \text{ gm Cl}_2 = \frac{3.55}{71} = 0.05 \text{ mole} \quad (\text{ب})$$

فاذا كانت x هي الجزء الذى يتفكك من ٠.١ جرام جزى^٤ PCl₅ في وجود
٠.٠٥ جرام جزى^٤ Cl₂

$$\therefore K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x+0.05}{v}}{\frac{0.1-x}{v}}$$

$$\therefore 0.0415 = \frac{x(x+0.05)}{(0.1-x)4}$$

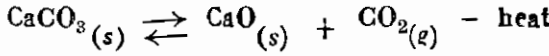
$$\therefore x = 0.600 \text{ or } -0.276$$

النتيجة السالبة غير ممكنة .

$$\therefore \alpha \text{ (degree of dissociation)} = 0.06 \times \frac{1}{0.1} = 0.6$$

ونسبه التفكك المتويه = ٦٠ %

الاتزان في الوسط غير المتجانس :



ويمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على المواد التي من صنف واحد one phase . وفي هذا المثال يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة لو فرضنا معرفه ضغط البخار المشبع saturated vapour pressure للمواد الصلبة CaCO_3 و CaO عند درجه حرارة ثابتة .

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

حيث P_{CaO} و P_{CaCO_3} هما ضغطا البخار المشبع لأوكسيد الكالسيوم CaO و كربونات الكالسيوم CaCO_3 وهما ثابتان عند ثبوت درجه الحرارة .

$$\therefore K_p = \frac{\text{Constant} \times P_{\text{CO}_2}}{\text{Constant}}$$

$$\therefore P_{\text{CO}_2} = K \text{ عند ثبوت درجه الحرارة}$$

أى انه ، عند ثبوت درجه الحرارة ، فإن ضغط ثاني أكسيد الكربون الناتج من كربونات الكالسيوم يكون ثابتاً ويسمى ضغط التحلل . dissociation Pressure

قاعدة لوشاتيليه Le Chatelier Principle :

يتضح من الامثله السابقه أن تغير الضغط له تأثير على حالات الاتزان التي يتغير فيها عدد جزئيات المواد الناتجه عن المواد المتفاعله . فالزيادة في الضغط

تدفع حاله الاتزان الى الاتجاه الذى يكون عدد الجزيئات فيه أقل ، والعكس صحيح . وقد عبرت المعادلات السابقة عن ذلك بطريقة كمية *quantatively* . وقاعدة لوتشاتيليه تعبر عن ذلك بطريقة كيفيه *qualitatively* . كما أنها تعبر، فى نفس الوقت ، عن أى تغيير فى العوامل الأخرى المؤثرة على حاله الاتزان :

« لو تغير أحد العوامل المؤثرة على حالة الاتزان فإنها تتحرك فى الاتجاه الذى يقلل من تأثير هذا التغيير » . وعلى ذلك نلاحظ ما يلى :

١ - ارتفاع درجة الحرارة ، مع بقاء باقى العوامل المؤثرة على حاله الاتزان ثابتة، يدفع حاله الاتزان الى التحرك فى الاتجاه المصحوب بامتصاص الحرارة ، حيث أنه يحاول بذلك التقليل من تأثير ارتفاع درجة الحرارة .

٢ - ارتفاع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة ، يدفع حاله الاتزان إلى الاتجاه المصحوب بانخفاض فى عدد الجزيئات حتى يعمل على تقليل تأثير زيادة الضغط . ونلاحظ مما سبق أنه فى حاله عدم التغير فى عدد الجزيئات لا يكون هناك تأثير لتغير الضغط .

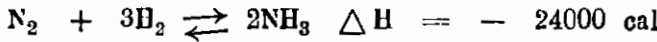
٣ - زيادة تركيز المواد المتفاعلة يدفع حالة الاتزان الى ناحية زيادة تركيز المواد الناتجه . ويتضح ذلك بطريقه كميّه من المعادلات السابقه . فزيادة تركيز المواد المتفاعلة ينتج عنه زيادة المقام فى النسبه التى تمثل ثابت الاتزان K_c . وحيث أن درجة الحرارة ثابتة ، فإن البسط لا بد أن يزيد حتى تبقى K_c ثابتة أى أن تركيز المواد الناتجه يزيد تبعاً لذلك . كما أن سحب المواد الناتجه

له نفس التأثير حيث يقل تركيز المواد الناتجة فنتيجة حالة الاتزان أكثر الى ناحية المواد الناتجة .

وقاعدة لوتشاتيليه قاعدة عامة يمكن تطبيقها على كل حالات الاتزان سواء كانت كيميائية أو طبيعية . ولها تطبيق واسع جداً في الصناعة . وفيما يلي أمثلة لذلك .

١ - صناعة النشادر :

هذه الصناعة هامة جداً في العالم وبخاصة في جمهورية مصر العربية حيث انها خطوه اساسيه في صناعة الاسمده الصناعيه وطرق تثبيت نيتروجين الجو ، ويحضر النشادر من تفاعل مباشر بين غازى النيتروجين والايديروجين .



١ - بما أن عدد جزيئات المواد الناتجة أقل من عدد جزيئات المواد المتفاعله، فحسب قاعدة لوتشاتيليه ، زيادة الضغط تساعد على دفع حالة الاتزان الى ناحية انخفاض عدد الجزيئات ، أى يزيد إنتاج غاز النشادر . وفي الصناعة يتم هذا التفاعل تحت ضغط حوالى ٢٠٠ جو .

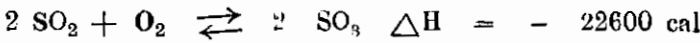
٢ - ارتفاع درجة الحرارة يدفع حالة الاتزان ناحية تفكك غاز النشادر ، حيث يقل تأثير رفع درجة الحرارة . وبذلك يقل الناتج من النشادر . لذا كان لابد من خفض درجة الحرارة . ولكن انخفاض درجة الحرارة يخفض فى نفس الوقت سرعة التفاعل . وعلى ذلك لا يجب خفضها الى درجة كبيرة من الوجهة الاقتصادية ، حتى يمكن الحصول على إنتاج مناسب فى زمن مناسب، وقد وجد

صناعياً ان الدرجة المناسبه optimum temperature هي ٥٥٠ - ٦٠٠ م ° ، حيث تحدث حالة الاتزان بالسرعة المناسبه بانتاج مناسب من غاز النشادر للاستغلال الصناعي .

٣ - في العمليات الصناعيه تستخدم العوامل المساعده على نطاق واسع لزيادة سرعة التفاعل ، حيث يقابل هذه الزيادة انخفاض في تكاليف الانتاج . وفي صناعة النشادر يستعمل أكسيد الحديد الذي يحتوى على مقادير قليلة من عناصر الموليدنوم أو الكروميوم كعامل مساعد .

٢ - صناعة ثالث أكسيد الكبريت SO₃ :

حامض الكبريتيك من المواد الهامه جداً في المجتمعات الصناعيه . وصناعاته بطريقة التلامس contact process تعتمد أساساً على التفاعل :

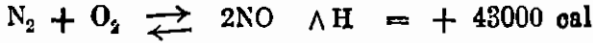


هذا التفاعل طارد للحراره ويقل فيه عدد الجزيئات الناتجه عن عدد الجزيئات المتفاعله . لذا فهو شبيه بالتفاعل في صناعه النشادر . وتيس الظروف تقريبا يجب مراعاتها في هذه الصناعه من حيث زياده الضغط واختيار درجه حراره منخفضه مناسبه لزياده الانتاج مع السماح بسرعه اقتصاديه للتفاعل ، مع استعمال عوامل مساعده مناسبه مثل أكسيد الفاناديوم أو البلاطين المجزء تجزئاً دقيقاً .

وإدخال زياده من الهواء مع حوالي ٨٪ ثاني أكسيد الكبريت في حجرات الاحتراق يزيد من تركيز أحد المواد المتفاعله وهو الأوكسيجين . وهذا حسب قاعده لوتشاتيليه ، يدفع حالة الاتزان أكثر في اتجاه زياده تركيز الماده الناتجه كما يمكن زياده هذا الاتجاه بالتخلص من ثالث أكسيد الكبريت الناتج بإذابته في حامض كبريتيك تركيز ٩٧٪ بمجرد تكونه .

٧ - تحضير أكسيد النيتريك :

طريقه أخرى من طرق تثبيت النتروجين الجوى هي حرقه ليكون أكسيد النيتريك .



هذا التفاعل ماص للحرارة ولا يحدث فيه تغيير في عدد الجزيئات . ورفع درجة الحرارة ، حسب قاعده لوتشاتيليه ، يزيد من تركيز الماده الناتجه . ولكن الضغط ليس له اى تأثير . كما ان ارتفاع درجة الحرارة في هذه الحاله يزيد من سرعة التفاعل .

ويتم التفاعل صناعياً عن طريق إمرار تيار من الهواء على قوس كهربائي عند درجة ٣٢٠٠ م . ويكون الناتج عبارته عن ٢٪ من خليط الغازات .

ويعد هذا الخليط بمجرد تكون NO عن منطقه التفاعل حتى لا يتحلل غاز NO مره أخرى .