

جامعة منتوري قسنطينة

قسم الكيمياء

كلية العلوم

# الديناميكا الحرارية الكيميائية

## Thermodynamique chimique

محاضرات و مسائل محلولة

السنة أولى جامعي

علوم دقيقة ، تكنولوجيا و إعلام آلي

إعداد الدكتور صالح عكال

## الفصل السابع

### التوازنات الكيميائية

### الاتزان الكيميائي

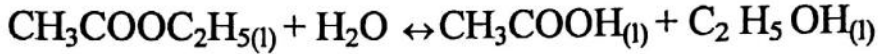
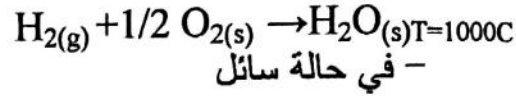
في هذا الفصل :

- مقدمة.
- التوازن المتجانس.
- قانون فعل الكتلة (ثابت التوازن).
- الترموديناميك و الاتزان الكيميائي
- التوازن الغير متجانس.
- علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة (علاقة فانن هوف).
- العوامل التي تؤثر على التوازن الكيميائي « قوانين الانزياح ».
- مسائل

**مقدمة** →: عندما يحدث تفاعل كيميائي تلقائياً ، تتغير تركيزا المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بينما تنقص الطاقة الحرة للنظام وفي النهاية تصل الطاقة الحرة إلى حد أدنى ويصل النظام إلى حالة اتزان ، إن جميع الأنظمة الكيميائية تميل نحو الاتزان وفي  $\Delta G < 0$  الفصل سنتقصى العلاقات الكمية التي يمكن استعمالها لوصف حالة الاتزان وسنرى كيف يمكن تطبيق مبادئ الترموديناميك والحركيات على وصف الاتزان .

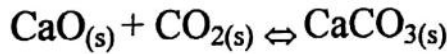
1. التوازن المتجانس :

- في حالة غاز



(1)

2. التوازن غير المتجانس :



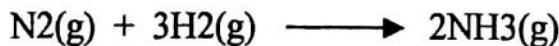
**ثابت التوازن " قانون فعل الكتلة " قانون Guld berg and Waage**



$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \dots\dots\dots(7.1)$$

حيث  $K_c$  مقدار ثابت يدعى بثابت الاتزان وتعرف هذه العلاقة بقانون فعل الكتلة وقد تم اكتشافها على يد الكيميائيين النرويجيين Guld berg and Waage عام 1866

مثال :



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

### \*الترموديناميك و الاتزان الكيميائي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \dots\dots\dots(1)$$

في حالة الغازات تكتب باستعمال الضغوط الجزئية أما في التفاعلات التي تحدث في المحاليل نستعمل التراكيز المولارية.

مثال :



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{PN_2O_4}{P^2NO_2} \dots\dots\dots(7.2)$$

عند الاتزان يكون للنواتج و المواد المتفاعلة نفس الطاقة الحرة  $\Delta G = 0$  و بذلك تصبح المعادلة (7.2) كالتالي:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{PN_2O_4}{P^2NO_2} \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{PN_2O_4}{P^2NO_2} \dots\dots\dots(7.3)$$

عند الاتزان لهذا التفاعل يعطى  $K_p$  بدلالة الضغوط الجزئية كالتالي

$$K_p = \frac{PN_2O_4}{P^2NO_2}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \dots\dots\dots(7.4)$$

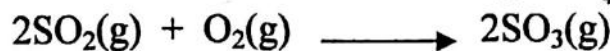
يدعى  $K_p$  بثابت التوازن للضغوط الجزئية  
تطبق المعادلة (7.4) المشتقة لهذا المثال بالذات على جميع التفاعلات التي تتضمن غازات أما في تفاعلات المحاليل

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \dots\dots\dots(7.5)$$

لدينا الآن علاقة كمية بين  $\Delta G^\circ$  و ثابت الاتزان  $K$  و تسمى  $K$  المحسوبة باستعمال المعادلتين (7.4) و (7.5) أحيانا بثابت الاتزان الترموديناميكي.

مثال :

ما هو ثابت الاتزان الترموديناميكي للتفاعل



عند درجة حرارة 25 °م

يعطى :  $\Delta G^\circ(SO_3) = -370 KJ/mol$  ،  $\Delta G^\circ(SO_2) = -300 KJ/mol$

الحل:

$$\Delta G^{\circ} = 2 \Delta G^{\circ}(\text{SO}_3) - 2 \Delta G^{\circ}(\text{SO}_2)$$

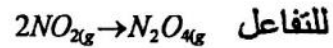
$$= -140 \text{ KJ/mol}$$

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

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} \Rightarrow K_p = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}} = 3 \times 10^{24}$$

بخبيرنا قيمة  $K$  لهذا التفاعل أن موقع الاتزان في النظام يجب أن يتجه بعيدا في اتجاه تكوين  $\text{SO}_3$  و أنه عند درجة حرارة الغرفة يتفاعل  $\text{SO}_2$  مع  $\text{O}_2$  تفاعلا تاما تقريبا لتكوين  $\text{SO}_3$

مثال 2



وجد أن  $K_p = 713$  عند  $25^{\circ}\text{C}$  فما هي قيمة  $\Delta G^{\circ}$  لهذا التفاعل بالكيلو جول  
الحل :

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

$$= -8,3 \times 298 \ln 713 = -4870 \text{ J} = -4,870 \text{ KJ}$$

العلاقة بين  $K_c$  و  $K_p$



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

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

للحصول على تركيز غاز  $X$  في خليط

$$PV = nRT, \quad [X] = \frac{n}{V} = \frac{P_X}{RT}$$

حيث  $P_X$  هو الضغط الجزئي للغاز

$$P_X = [X]RT$$

بالتعويض في علاقة  $K_p$  نحصل على

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

وهكذا يمكن إعادة تركيب المعادلة هكذا،

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \dots\dots\dots(7.6)$$

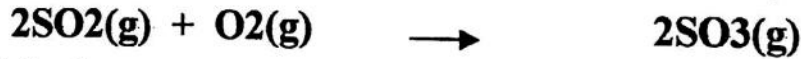
حيث  $\Delta n$  هي التغير في عدد مولات غاز عند التحول من مواد متفاعلة إلى نواتج

$\Delta n =$  عدد مولات النواتج الغازية - عدد مولات المواد الغازية المتفاعلة  
مثال :

عينا في المثال السابق قيمة  $K_p$  لتفاعل  $SO_2$  مع  $O_2$  لينتج  $SO_3$   
فما قيمة  $K_c$   
لهذا الاتزان عند  $25^\circ \text{م}$

الحل

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



$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

وجد سابق أن  $K_p = 3 \times 10^{24}$  بالتعويض في علاقة  $K_c$  نجد

$$K_c = 8,4 \times 10^{25}$$

**الاتزان الكيميائي الغير متجانس :**

التوازن الكيميائي غير المتجانس هو عبارة عن نظام متكون من اكثر من طور واحد

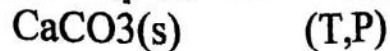
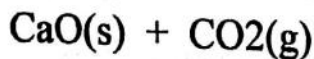
غاز + صلب

غاز + سائل

غاز + سائل + صلب

مثال :

ليكن التفاعل الكيميائي المتوازن التالي



نطبق قانون فعل الكتلة عند التوازن

$$K_c = \frac{[CaCO_3]}{[CaO][CO_2]}$$

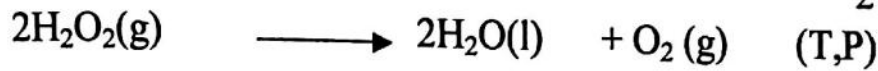
في نظام مستقر و عند درجة حرارة ثابتة فإن المواد الصلبة تتميز بتركيز ثابت

$$[CaO] = cte, [CaCO_3] = cte$$

$$K_c = \frac{[CaCO_3]}{[CaO][CO_2]} \Rightarrow K_c \cdot \frac{[CaO]}{[CaCO_3]} = \frac{1}{[CO_2]} = K_c'$$

وفعلا وجد تجريبيا أن  $\frac{1}{[CO_2]} = cte$  ← نستنتج أن قانون فعل الكتلة يطبق فقط على الطور الغازي في نظام غير متجانس غاز + صلب.

مثال 2



وجد تجريبيا أن  $\frac{[O_2]}{[H_2O_2]} = cte$  يتعلق فقط بدرجة الحرارة و هذا الثابت ما هو إلا  $K_c$  نستنتج أن قانون فعل الكتلة يطبق فقط على الطور الغازي في نظام غير متجانس غاز + سائل.

علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة (علاقة فان ت هوف )

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

نشق هذه المعادلة بالنسبة لـ T

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT}$$

ولكن

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \dots \dots \dots (7.7)$$

بالتعويض في المعادلة (2) نجد

وتعرف هذه المعادلة بعلاقة فان ت هوف Vanthoff

مناقشة معادلة فان ت هوف:

1- إذا كان  $\Delta H < 0$  و بالرجوع إلى المعادلة 3 نجد قيمة  $K_p$  تصغر (تقل) أي أن النواتج تقل و هكذا ينزاح التوازن جهة اليسار أي جهة المتفاعلات.

2- إذا كان  $\Delta H > 0$  أي في حالة امتصاص للحرارة  $\leftarrow \ln K_p \uparrow \leftarrow K_p \uparrow$  أي تزداد الضغوط الجزئية للنواتج نظرا لأن الضغوط الجزئية للنواتج تظهر في بسط علاقة  $K_p$  و في هذه الحالة ينزاح التوازن جهة اليمين أي جهة المتفاعلات.

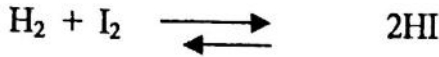
تعيين قيمة  $K_p$  بفرض أن  $(T_2 - T_1)$  صغيرة جدا بحيث تبقى  $\Delta H$  تقريبا ثابتة:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta H}{T^2} \quad \Rightarrow d \ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \Rightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots \dots \dots (7.8)$$

هذه العلاقة تسمح بحساب  $\Delta H$  بمعرفة كل من  $K_2$  و  $K_1$

مثال : ليكن التفاعل التالي في حالة توازن



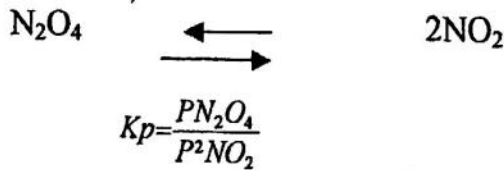
T(K)	Kp
731	49,8
764	45,9

من المعادلة (7.8) لدينا

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} = -27 \text{ Kcal}$$

أمثلة على بعض التوازنات المتجانسة :

-1



بفرض أنه يوجد  $n$  مول من  $\text{N}_2\text{O}_4$  قبل التفكك يتفكك منه عند التفاعل  $n\alpha$  حيث  $\alpha$  هي درجة التفكك يكون عند التوازن:



بالنسبة لـ  $\text{NO}_2$  ينتج  $2n\alpha$  عند التوازن

مجموع الأعداد المولية عند التوازن

$$n - n\alpha + 2n\alpha = n(1+\alpha)$$



$$Kp = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}P\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P\right)} = \frac{4\alpha^2 P^2}{(1+\alpha)^2} \cdot \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \Rightarrow Kp = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Kp}{Kp+4P}}$$

$$P \rightarrow \infty \Rightarrow \alpha \rightarrow 0$$

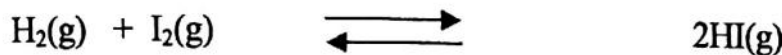
$$P \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha \rightarrow 1$$

العوامل التي تؤثر على التوازن الكيميائي "قوانين الانزياح"

مبدأ لوشاتولييه Le Principe de Chateliers

1- التغيير في تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة :

في نظام مثل



سيُتسبب أي تغيير في تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة في اختلال اتزان النظام و نتيجة لذلك سيحدث تغير كيميائي يعيد النظام إلى حالة الاتزان.

فمثلا إضافة  $\text{H}_2$  إلى خليط اتزان من  $\text{H}_2$  و  $\text{I}_2$  و  $\text{HI}$  تؤدي إلى اختلال الاتزان و يستجيب النظام باستهلاك جزء من  $\text{H}_2$  بالتفاعل مع  $\text{I}_2$  لينتج المزيد من  $\text{HI}$ .

و عندما يعاد تثبيت الاتزان نهائيا ، فسيكون هناك تركيز من  $\text{HI}$  أعلى من ذي قبل و عندئذ نقول عن هذا التفاعل بأن موقع الاتزان يتجه نحو اليمين.

نستطيع أن نصل إلى نفس النتيجة بدراسة ثابت الاتزان  $Kc$

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

زيادة  $\text{H}_2$  فجأة تزداد قيمة المقام في تعبير فعل الكتلة ، يصبح الكسر كله أصغر من  $Kc$  و التفاعل الذي يحدث ليعود النظام إلى الاتزان يجب أن يزيد من قيمة تعبير فعل الكتلة حتى يعود مرة أخرى مساويا لقيمة  $Kc$  و لكي يحدث ذلك يجب زيادة يوديد الهيدروجين على حساب اليود و الهيدروجين و هكذا نستنتج أن إضافة الهيدروجين توجه موقع الاتزان في هذا التفاعل إلى اليمين.

و على العكس من ذلك ، إذا أزيل الهيدروجين بطريقة ما من وعاء التفاعل فسيكتيف النظام بتحلل بعض يود يد الهيدروجين فبي محاولة لتعويض المادة المفقودة و بذلك يتجه موقع الاتزان إلى اليسار عند إزالة الهيدروجين.  
الخلاصة :

- إضافة مكون يعوض باختفائه.
- حذف أحد المكونات يعوض بظهوره.

## 2- انزياح التوازن مع الضغط :



$K_p$  لا تتعلق بالضغط  $P$  ، أثناء تغير الضغط  $P$  يؤدي إلى التغير في قيمة الضغط الجزئية بحيث قيمة  $K_p$  لا تتغير و التوازن يحدث فيه انزياح ، لتحديد اتجاه هذا الانزياح ندرس الثابت  $K_c$

$$K_c = K_p P^{-\Delta n}$$

$$\ln K_c = \ln K_p - \Delta n \ln P$$

$$\frac{d \ln K_c}{dP} = -\frac{\Delta n}{P}$$

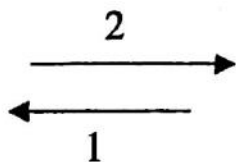
هذه العلاقة تسمح لنا بمناقشة انزياح التوازن مع  $P$  و إشارة  $\Delta n$  لها أهمية في هذه المناقشة

أ- إذا كانت  $\Delta n > 0$  ، دائما تؤخذ الاتجاه 1 و يدعى هذا الاتجاه باتجاه زيادة عدد المولات و يدعى الاتجاه 2 باتجاه نقصان عدد المولات.

- إذا كان  $P \uparrow$  ،  $dP > 0$  و  $d \ln K_c < 0$  إذا  $K_c \downarrow$  ⇒ الانزياح يتجه نحو نقصان عدد المولات.

- إذا كان  $P \downarrow$  ،  $dP < 0$  ،  $d \ln K_c > 0$  إذا  $K_c \uparrow$  ⇒ الانزياح يكون في اتجاه زيادة عدد المولات.

ب- إذا كانت  $\Delta n < 0$



$\Delta n$  دائما تؤخذ الاتجاه 1 و يدعى هذا الاتجاه باتجاه انخفاض عدد المولات و يدعى الاتجاه 2 باتجاه زيادة عدد المولات.

- إذا كان  $P \uparrow$  ،  $dP > 0$  و  $d \ln K_c > 0$  إذا  $K_c \uparrow$  ⇒ الانزياح يتجه نحو نقصان عدد المولات.

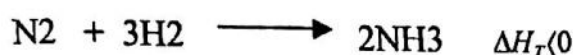
-إذا كان  $P \downarrow$  ،  $dP < 0$  ،  $d \ln K_c < 0$  إذا  $K_c \downarrow$   $\Leftarrow$  الانزياح يكون في اتجاه زيادة عدد المولات.

ج-إذا كان  $\Delta n = 0$  ،  $K_c$  تبقى ثابتة مهما تكون قيمة  $dP$

**خلاصة القول :** الارتفاع في الضغط يزيح التوازن في اتجاه انخفاض عدد المولات والعكس الانخفاض في الضغط يزيح التوازن في اتجاه ازدياد عدد المولات و في حالة توازن عند عدد مولات ثابت فإن تغيير الضغط ليس له تأثير على انزياح التوازن.

مثال:

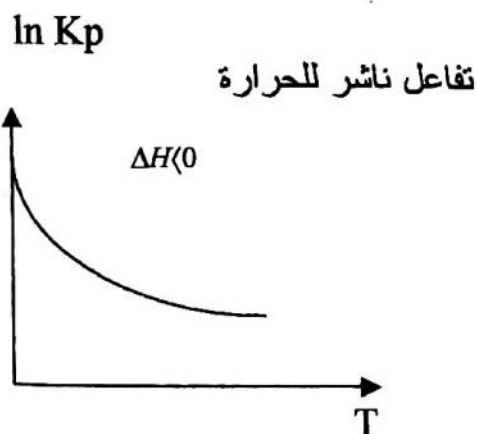
إنتاج الامونياك (النشادر)



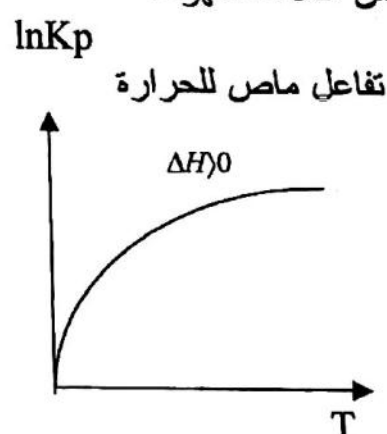
- تأثير درجة الحرارة : انزياح التوازن في اتجاه تكوين النشادر يجب أن يجرى التفاعل عند اقل حرارة ممكنة اتجاه (ناشر).
- تأثير الضغط  $\Delta n = -2$  إذا يجب إجراء التفاعل في أقصى ضغط مرتفع ممكن الذي يوافق الانزياح في اتجاه انخفاض عدد المولات.

3= تأثير درجة الحرارة :

من علاقة فانتهوف



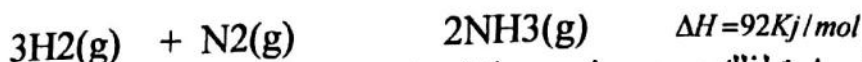
$T \uparrow \Rightarrow K \downarrow$



$T \uparrow \Rightarrow K \uparrow$

نجد أن التفاعل الطارد للحرارة تتناقص  $K$  مع ارتفاع درجة الحرارة و بنفس المنطق بالنسبة لتفاعل ماص للحرارة في الاتجاه الأمامي تزداد  $K$  مع ارتفاع درجة الحرارة.

مثال :



تفاعل طارد للحرارة لذلك يسبب رفع درجة الحرارة اتجاه موقع الاتزان نحو اليسار أي زيادة تركيز كل من  $\text{H}_2$  و  $\text{N}_2$  و تركيز اقل من  $\text{NH}_3$

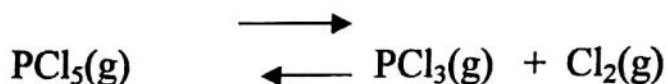
أي قيمة تعبير فعل الكتلة  $K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]}$  ستتقص

4- إضافة غاز خامل :

إذا أدخل غاز خامل (لا يتفاعل) في وعاء تفاعل يحتوي على غازات أخرى في حالة اتزان فإنه يسبب زيادة في الضغط الكلي في الوعاء إلا أن هذا النوع من زيادة الضغط لن يؤثر على موقع الاتزان لأنه لن يغير الضغوط الجزئية أو تركيز أي من المواد الموجودة أصلاً.

مثال :

عند تسخين 1مول من  $\text{PCl}_5(\text{g})$  في إناء سعته 10 لتر عند  $25^\circ \text{C}$  تفكك كما يلي :



أحسب الضغط الجزئي المبدئي لمركب  $\text{PCl}_5$   
أحسب الضغط الجزئي لكل من  $\text{PCl}_5$  و  $\text{PCl}_3$  و  $\text{Cl}_2$  عند حالة الاتزان علماً أن  $K = 1.8$  عند  $250^\circ \text{C}$ .  
الحل :

$$P(\text{PCl}_5) = \frac{nRT}{V} = \frac{1}{10} \times 0.082 \times 523 = 4.3 \text{atm}$$

	$P(\text{PCl}_5)$	$P(\text{PCl}_3)$	$P(\text{Cl}_2)$
الابتدائي	4.3 atm	0.0atm	0.0atm
التغيير	-x	+x	+x
الاتزان	4.3-x	x	x

بالاستبدال في تعبير ثابت الاتزان

$$K = \frac{P(\text{PCl}_3)P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)} \rightarrow 1.8 = \frac{x^2}{4.3-x} \rightarrow x^2 + 1.8x - 7.74 = 0$$

وبحل المعادلة

$$X = 2$$

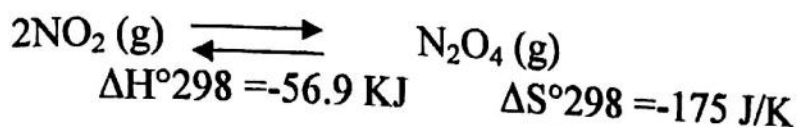
ويصبح

$$P(\text{PCl}_5) = 2.3 \text{atm}$$

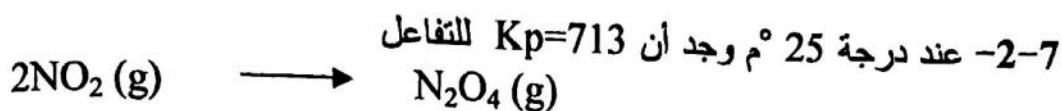
$$P(\text{Cl}_2) = P(\text{PCl}_3) = 2 \text{atm}$$

مسائل :

7-1- للتفاعل



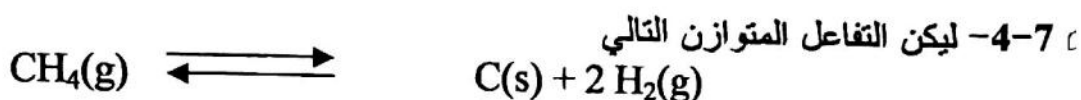
أحسب قيمة  $K_p$  عند الدرجة 100 °م.



فما هي قيمة  $\Delta G^\circ$  لهذا التفاعل ب الكيلوجول



عند 25 °م علما أن ضغط بخار الماء عند درجة 25 °م يساوي 3.17 كيلوباسكال.



$K_p = 0.42$  à 500 °c et  $K_p = 16$  à 850 °c

1- ما هو تأثير درجة الحرارة على هذا التوازن

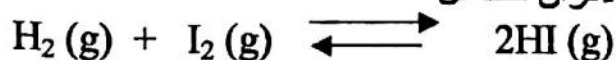
2- في وعاء حجمه V عند 500 °م ندخل الميثان . ما هو عدد مولات الهيدروجين عند التوازن علما ان الضغط الكلي للخليط عند التوازن يساوي 1.4 جو .

3- ما هو عدد مولات  $\text{H}_2$  و  $\text{CH}_4$  عند التوازن اذا كانت درجة الحرارة 850 °م مع الاحتفاظ بالضغط الكلي السابق.

4- احسب الضغط الجزئي ل  $\text{H}_2$  و  $\text{CH}_4$  عند 850 °م

5- احسب تغيرات الانتالبي للتفاعل السابق . اعتبر ان التغير في الانتالبي ثابت في المجال 500 °م-850 °م.

7-5- عند درجة 440 °م ، ثابت الأتزان للتفاعل

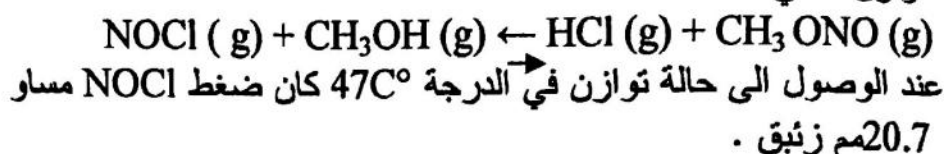


يساوي 49.5 . فاذا وضع 0.2 مول من  $\text{H}_2$  و 0.2 مول من  $\text{I}_2$  في وعاء سعته  $10 \text{ dm}^3$  ، وترك لتتفاعل عند هذه الدرجة ، فماذا سيكون تركيز كل مادة عند الأتزان.

7-6- ليكن التوازن  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  بين غازات مثالية لها  $K_p = 2$  عند  $T^\circ \text{K}$  والمحصل عليه انطلاقاً من 6 مول  $\text{CO}_2$  و 4 مول  $\text{H}_2$  احسب التركيب عند التوازن:

- أ - باستعمال عدد المولات  $X$  للهيدروجين الذي تفاعل.  
ب - باستعمال الكسر  $\alpha$  للهيدروجين المتفاعل

7-7- يفرغ وعاء سعته 0.5 لتر ثم يملأ بواسطة بخار الميثانول  $\text{CH}_3\text{OH}$  تحت ضغط 37.6 مم زئبق ، ندخل بعد ذلك 68.6 مع من  $\text{NOCl}$  الغازي فينشأ التوازن التالي:



احسب  $K_p$  لهذا التوازن عند  $47^\circ\text{C}$  . [N=14 O=16 Cl=35.5]

7-8 - ليكن التفاعل

$$\text{PCl}_5(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g})$$

احسب نسبة التحول الى  $\text{PCl}_3(\text{g})$  و كذا الضغط الجزئي لنفس المركب تحت ضغط 1 جو و 400 كلفن علما أن المزيج الابتدائي يتكون من 1 مول من  $\text{PCl}_3(\text{g})$  و 2 مول من  $\text{Cl}_2(\text{g})$  و أن  $\Delta G^\circ_{400\text{K}} = -855 \text{ cal/mol.K}$