

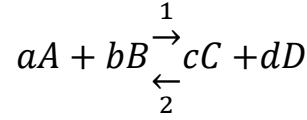
## الفصل 7: التوازن الكيميائي

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1   | تمهيد حول مفهوم التوازن الكيميائي                              | 2  |
| 2   | خصائص جملة كيميائية في حالة توازن ترموديناميكي                 | 3  |
| 3   | المعادلة الإيزوترمية للتفاعل الكيميائي وثابت التوازن الكيميائي | 3  |
| 4   | حساب قيمة ثابت التوازن الترموديناميكي $K_T$                    | 6  |
| 4.1 | انطلاقا من قيم فعاليات الجملة الكيميائية                       | 6  |
| 4.2 | انطلاقا من المقادير الترموديناميكية                            | 7  |
| 5   | دراسة العوامل المؤثرة على التوازن الكيميائي                    | 8  |
| 5.1 | مبدأ LE CHATELIER  | 8  |
| 5.2 | تأثير درجة الحرارة (علاقة VAN'T HOFF)                          | 8  |
| 5.3 | تأثير الضغط  | 9  |
| 5.4 | انزياح التوازن عند تغير التركيبة الكيميائية                    | 10 |

## الفصل 7: التوازن الكيميائي

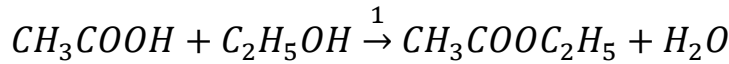
### 1 تمهيد حول مفهوم التوازن الكيميائي

من الناحية الحركية كل التفاعلات تعتبر عكوسة. التفاعل التالي يمكن إجراؤه في الاتجاهين 1 و2:

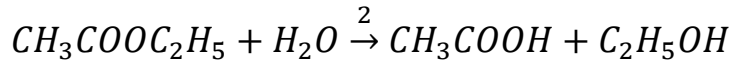


- حالة التفاعل التام: السرعة في الاتجاه 2 مهملة أمام السرعة في الاتجاه 1، أي أن التفاعل غير عكوس.
- حالة التفاعل غير التام: نعتبر التفاعل عكوسا ونسمى حالة **التوازن الكيميائي**، حيث أن التفاعل في الحالة النهائية يكون عبارة عن مزيج من المتفاعلات المتبقية والنواتج المتشكلة.

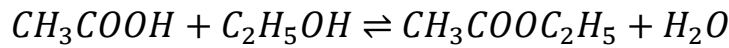
يعتبر تفاعل الأسترة عن طريق تفاعل حمض الإيثانويك والإيثانول كمثال لدراسة التفاعلات العكوسة، حيث:



نتائج التفاعل 1: إيثانوات الإيثيل (أستر) والماء تتفاعل فيما بينها حسب تفاعل إمارة الأستر (التفاعل 2):



التفاعل الإجمالي يكتب كالتالي:



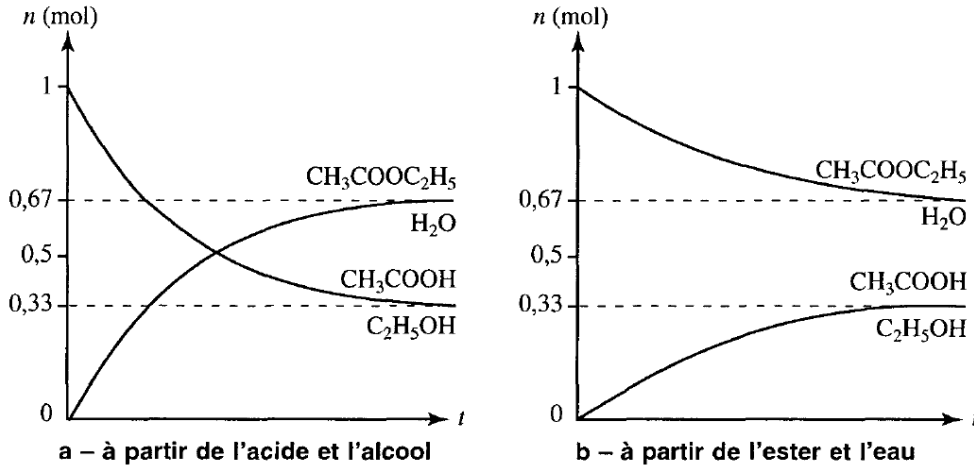
عند اللحظة  $t = 0$  يبدأ التفاعل في الاتجاه (1) أي الأسترة وتكون سرعته  $v_1$ . أما تفاعل الإمارة (الاتجاه 2) تكون سرعته معدومة  $v_2 = 0$ . مع مرور الزمن تتناقص سرعة تفاعل الأسترة  $v_1$  بسبب تناقص تراكيز الحمض والكحول. في نفس الوقت تتزايد سرعة تفاعل إمارة الأستر  $v_2$  بسبب ارتفاع تراكيز الإستر والماء حتى تتساوى السرعتين  $v_1 = v_2$ . عند هذه اللحظة ( $t_e$ ) يتواصل التفاعلين، لكن التركيب المولي للتفاعل (متفاعلات متبقية ونواتج متشكلة) تبقى ثابتة لا تتغير.

$$v_1(t_e) = v_2(t_e)$$

لنعتبر التركيب المولي الابتدائي متكون من مزيج متكافئ متساوي المولات  $1 \text{ mol}$ ، لدينا:

|                   | $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ |      |      |      |
|-------------------|---|------|------|------|
| الحالة الابتدائية | 1   | 1    | 0    | 0    |
| الحالة النهائية   | 0,33  | 0,33 | 0,67 | 0,67 |

الشكل التالي يمثل تغيرات كمية المادة لتفاعلي الأسترة (المنحنى a) وإماهة الأستر (المنحنى b).



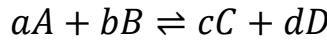
## 2 خصائص جملة كيميائية في حالة توازن ترموديناميكي

يمكن إحصاء مميزات توازن كيميائي عند بلوغه توازن ترموديناميكي

- باعتبار متغيرات الحالة (درجة حرارة، ضغط، عدد المولات الابتدائية الكلية) فإن حالة التوازن الترموديناميكي لجملة كيميائية تكون وحيدة.
- التوازن الترموديناميكي هو توازن ديناميكي: تفاعلين متعاكسين متوافقتين بسرعات متساوية وغير منعدمة.
- التوازن الترموديناميكي هو توازن مستقر: أي إذا غيرنا أحد متغيرات الحالة لجملة ما عند التوازن، فإن الجملة تتطور نحو حالة توازن ترموديناميكي جديدة قريبة من الحالة السابقة. عند اعتماد الشروط الابتدائية فإن الجملة تعود إلى حالة التوازن الترموديناميكي السابق.
- تملك الجملة الكيميائية عند التوازن الترموديناميكي تركيبة كيميائية ثابتة في حالة عدم احداث تغير في مقادير الحالة للجملة المدروسة (نوع أو إضافة أحد المكونات الداخلة في التفاعل، تغيير الضغط أو درجة الحرارة).

## 3 المعادلة الإيزوترمية للتفاعل الكيميائي وثابت التوازن الكيميائي

لندرس التوازن الكيميائي التالي عند ضغط P ودرجة حرارة T ثابتين:



لنعتبر الدالة  $\xi$  (كسي)، دالة تعبر عن تقدم التفاعل، حيث  $v_i$  يمثل المعامل الستوكيومتري للمكون  $i$ :

$$\xi = \frac{n_i - n_i(0)}{v_i} \Rightarrow d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$$

$$dn_i = v_i d\xi$$

يعطى التغير في دالة جيبس للتفاعل عند لحظة ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i$$

|                                       |                  |
|---------------------------------------|------------------|
| التفاعل متوازن                        | $\Delta_r G = 0$ |
| ينزاح التفاعل وفق الاتجاه 1 (المباشر) | $\Delta_r G < 0$ |
| ينزاح التفاعل وفق الاتجاه 2 (المعكس)  | $\Delta_r G > 0$ |

أي أن هو  $\Delta_r G$  الفرق بين كمونات النواتج والمتفاعلات عند نفس اللحظة.

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i \nu_i RT \ln \tilde{a}_i$$

$$\tilde{a}_i = \frac{a_i}{a_i^\circ}$$

حيث أنه للمتفاعل  $i$  نكتب:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \tilde{a}_i$$

لنحسب  $\Delta_r G$  للتفاعل المدروس:

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

$$\Delta_r G = (c\mu_C^\circ + cRT \ln \tilde{a}_C + d\mu_D^\circ + dRT \ln \tilde{a}_D) - (a\mu_A^\circ + aRT \ln \tilde{a}_A + b\mu_B^\circ + bRT \ln \tilde{a}_B)$$

$$\Delta_r G = [(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ)] + RT \ln \frac{\tilde{a}_C^c \tilde{a}_D^d}{\tilde{a}_A^a \tilde{a}_B^b}$$

$$\Delta_r G = \left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{P,T} = \Delta_r G^\circ + RT \ln M$$

$$M = \frac{\tilde{a}_C^c \tilde{a}_D^d}{\tilde{a}_A^a \tilde{a}_B^b}$$

يمكن التعميم كالتالي:

$$M = \frac{\prod_{j=1}^m \tilde{a}_{B_j}^{b_j}}{\prod_{i=1}^n \tilde{a}_{A_i}^{a_i}}$$

عند التوازن نكتب، حيث  $K$  ثابت التوازن وهو لا يتعلق إلا بدرجة الحرارة:

$$M_e = K = \frac{(\tilde{a}_C^c)_e (\tilde{a}_D^d)_e}{(\tilde{a}_A^a)_e (\tilde{a}_B^b)_e}$$

$$\Delta_r G = \Delta G_r^\circ + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

الحالة العامة: وبالتعويض في العلاقة العامة نجد:

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln M$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{M}{K}$$

إشارة  $\Delta_r G$  تحدد من إشارة  $\frac{M}{K}$  حيث:

|                                       |                  |                   |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|
| التفاعل متوازن                        | $\Delta_r G = 0$ | $\frac{M}{K} = 1$ |
| ينزاح التفاعل وفق الاتجاه 1 (المباشر) | $\Delta_r G < 0$ | $\frac{M}{K} < 1$ |
| ينزاح التفاعل وفق الاتجاه 2 (المعاكس) | $\Delta_r G > 0$ | $\frac{M}{K} > 1$ |

تطبيق

1- أحسب ثابت التوازن  $K$  لتفاعل الأسترة التالي:

|                  | $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ |      |      |      |
|------------------|---|------|------|------|
| الحلة الابتدائية | 1   | 1    | 0    | 0    |
| حالة التوازن     | 0,33  | 0,33 | 0,67 | 0,67 |

$$M_e = K = \frac{(\tilde{a}_{eau}^1)_e (\tilde{a}_{ester}^1)_e}{(\tilde{a}_{acide}^1)_e (\tilde{a}_{alcool}^1)_e}$$

$$\tilde{a}_i = \frac{C_i}{C_i^\circ}; C_i^\circ = 1 \text{ mol/L}$$

$$M_e = K = \frac{\left(\frac{n_{eau}}{V}\right)_e \left(\frac{n_{ester}}{V}\right)_e}{\left(\frac{n_{acide}}{V}\right)_e \left(\frac{n_{alcool}}{V}\right)_e} = \frac{(0,67)^2}{(0,33)^2} = 4,12$$

هذه القيمة ثابتة ولا تتغير خلال التفاعل، وهي تتعلق بدرجة الحرارة.

2- عين اتجاه انزياح التفاعل عند مزج المكونات السابقة معا (حمض، كحول، إستر وماء) حسب التركيب التالي:

|                   |   |   |   |     |
|-------------------|---|---|---|-----|
|                   | $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ |   |   |     |
| الحالة الابتدائية | 1   | 1 | 1 | 1,3 |

نحسب  $M$  ثم نقارن النسبة  $\frac{M}{K}$ :

$$M = \frac{(1) \times (1,3)}{(1) \times (1)} = 1,3$$

$$\frac{M}{K} = \frac{1,3}{4,12} = 0,31 < 1$$

|                                       |                  |                   |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|
| ينزاح التفاعل وفق الاتجاه 1 (المباشر) | $\Delta_r G < 0$ | $\frac{M}{K} < 1$ |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|

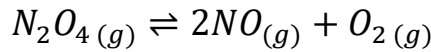
ينزاح وفق الاتجاه المباشر أي اتجاه الأسترة، يمكن التأكد كذلك باستعمال العلاقة:  $\Delta_r G = RT \ln \frac{M}{K}$

#### 4 حساب قيمة ثابت التوازن الترموديناميكي $K_T$

##### 4.1 انطلاقا من قيم فعاليات الجملة الكيميائية

$$K = \frac{\prod_{j=1}^m \tilde{a}_{B_j}^{b_j}}{\prod_{i=1}^n \tilde{a}_{A_i}^{a_i}}$$

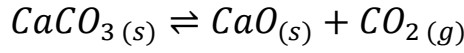
- التفكك الحراري لبيروكسيد الأوزون  $N_2O_4$ : توازن ذو طور واحد غازي



$$K_T = \frac{a_{O_2} (a_{NO})^2}{a_{N_2O_4}} = \frac{\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \left(\frac{P_{NO}}{P^\circ}\right)^2}{\frac{P_{N_2O_4}}{P^\circ}}$$

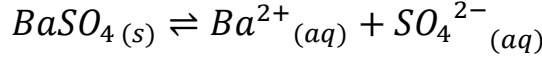
- التفكك الحراري لكربونات الكالسيوم  $CaCO_3$ : توازن متعدد الأطوار

فعالية الأجسام الصلبة النقية تساوي 1.



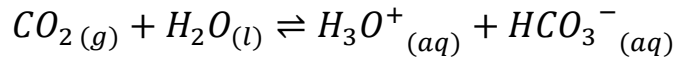
$$K_T = \frac{(a_{CO_2})(a_{CaO})}{a_{CaCO_3}} = \frac{P_{CO_2}}{P^\circ}$$

- انحلال إلكتروليت في مذيب (توازن متعدد الأطوار)، حيث أن فعالية الأجسام الصلبة النقية تساوي 1.



$$K_T = \frac{(a_{Ba^{2+}})(a_{SO_4^{2-}})}{a_{BaSO_4}} = \frac{\left(\frac{C_{Ba^{2+}}}{C^\circ}\right)\left(\frac{C_{SO_4^{2-}}}{C^\circ}\right)}{1} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

- انحلال غاز في محلول سائل، حيث أن فعالية المذيب تساوي 1:



$$K_T = \frac{(a_{H_3O^+})(a_{HCO_3^-})}{(a_{CO_2})(a_{H_2O})} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{P_{CO_2}}$$

#### 4.2 انطلاقا من المقادير الترموديناميكية

يمكن حساب التوازن الترموديناميكي أيضا عن طريق العلاقة التالية:

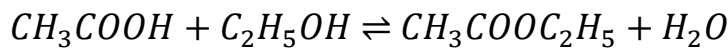
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

حيث:

|  |   |
|--|---|
| $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$                                      | $\Delta_r G^\circ$ انطلاقا من $\Delta_r H^\circ_{f,T}$ و $\Delta_r S^\circ_T$ |
| $\Delta_r G^\circ_T = \sum_j b_j \Delta_r G^\circ_{f,B_j} - \sum_i a_i \Delta_r G^\circ_{f,A_i}$ | $\Delta_r G^\circ_{f,T}$ انطلاقا من $\Delta_r G^\circ_{f,T}$                  |

**تطبيق:** أحسب ثابت التوازن K للتفاعل التالي عند درجة الحرارة 298K:



| $\Delta_r G^\circ_{f,298 K}$<br>(KJ/mol) | $CH_3COOH$ | $C_2H_5OH$ | $CH_3COOC_2H_5$ | $H_2O$  |
|--|------------|------------|-----------------|---------|
|  | -389,90    | -174,78    | -330,74         | -237,45 |

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum_i b_j \Delta_r G^\circ_{f,B_j} - \sum_i a_i \Delta_r G^\circ_{f,A_i}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = (\Delta_r G^\circ_{f,CH_3COOC_2H_5} + \Delta_r G^\circ_{f,H_2O}) - (\Delta_r G^\circ_{f,CH_3COOH} + \Delta_r G^\circ_{f,C_2H_5OH})$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = (-330,74 - 237,45) - (-389,9 - 174,78) = -3,51 \text{ KJ/mol}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = \exp - \left( \frac{-3,51 \times 10^3}{8,314 \times 298} \right) = 4,12$$

## 5 دراسة العوامل المؤثرة على التوازن الكيميائي

### 5.1 مبدأ Le Châtelier

توصل Le Châtelier سنة 1884 إلى نفس النتائج التي توصل إليها من خلال الدراسة الترموديناميكية للتوازنات الكيميائية بعد العمل التجريبي. يمكن التنبؤ باتجاه انزياح التوازن بصفة كيفية وذلك بتطبيق مبدأ Le Châtelier والذي ينص على أن:

"يؤدي تغيير أحد العوامل المحددة لحالة التوازن لجملة ما إلى تحفيز تفاعل آني للجملة يعاكس السبب الذي أحدث هذا التغيير" بمعنى إضافة أحد المتفاعلات يؤدي إلى انزياح الجملة في الاتجاه المباشر، على سبيل المثال.

### 5.2 تأثير درجة الحرارة (علاقة Van't Hoff)

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad \text{تعطى عبارة التوازن الكيميائي:}$$

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_P \quad \text{نشقت العلاقة السابقة بدلالة درجة الحرارة:}$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad \text{حسب علاقة Gibbs-Helmholtz:}$$

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{يصبح لدينا علاقة Van't Hoff:}$$



انطلاقاً من تكامل العلاقة الأخيرة، يمكننا حساب قيمة ثابت التوازن عند درجة حرارة  $T_2$  إذا كانت قيمته معلومة عند  $T_1$ :

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

تبين هذه العلاقة تأثير درجة الحرارة على ثابت التوازن، فإتجاه انزياح التفاعل يتحدد انطلاقاً من إشارة أنثالية التفاعل  $\Delta_r H^\circ$ .

- حالة تفاعل ماص للحرارة في الإتجاه 1، لدينا  $\Delta_r H^\circ > 0$

$$\left( \frac{d \ln K}{dT} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0 \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} > 0$$

فإن  $K_T$  دالة متزايدة لدرجة الحرارة  $T$ . ينزاح التفاعل في الإتجاه 1 عند ارتفاع درجة الحرارة، وفي الإتجاه 2 عند انخفاضها.

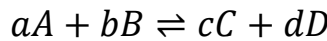
- حالة تفاعل ناشر للحرارة في الإتجاه 1، لدينا  $\Delta_r H^\circ < 0$

$$\left( \frac{d \ln K}{dT} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0 \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} < 0$$

فإن  $K_T$  دالة متناقصة لدرجة الحرارة  $T$ . ينزاح التفاعل في الإتجاه 2 عند ارتفاع درجة الحرارة، وفي الإتجاه 1 عند انخفاضها.

### 5.3 تأثير الضغط

ندرس التفاعل التالي في الطور الغازي عند درجة حرارة ثابتة:



$$K = \left( \frac{\prod_{j=1}^m \tilde{a}_{B_j}^{b_j}}{\prod_{i=1}^n \tilde{a}_{A_i}^{a_i}} \right)_e = \frac{(\tilde{a}_C^c)_e (\tilde{a}_D^d)_e}{(\tilde{a}_A^a)_e (\tilde{a}_B^b)_e}$$

$$K = \frac{\left( \frac{P_C}{P^\circ} \right)^c \left( \frac{P_D}{P^\circ} \right)^d}{\left( \frac{P_A}{P^\circ} \right)^a \left( \frac{P_B}{P^\circ} \right)^b} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \left( \frac{1}{P^\circ} \right)^{\Delta V}$$

$$\Delta V = (c + d) - (a + b)$$

$$P_i = x_i P$$

$$P = P_A + P_B + P_C + P_D$$

$$K = \frac{(x_C P)^c (x_D P)^d}{(x_A P)^a (x_B P)^b} \left( \frac{1}{P^\circ} \right)^{\Delta V}$$

$$K = \frac{(x_C)^c (x_D)^d}{(x_A)^a (x_B)^b} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta V}$$

- حالة  $\Delta V = 0$  التغير في كميات مادة الغازات (المتفاعلة والناجثة) معدومة في الاتجاهين، أي أن الضغط لا يؤثر على التوازن.
- حالة  $\Delta V \neq 0$  يتوافق التوازن مع زيادة عدد مولات الحالة الغازية لطرف من المعادلة مع نقصان في الطرف الآخر. في هذه الحالة فإن الضغط هو عامل مؤثر على التوازن.

✓  $\Delta V > 0$  عند زيادة الضغط  $P$  فإن الحد  $\left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta V}$  يزداد. بما أن  $K$  ثابت فإن الحد  $\frac{(x_C)^c (x_D)^d}{(x_A)^a (x_B)^b}$  يتناقص،

أي أن البسط يتناقص والمقام يزداد: ينزاح التفاعل نحو الاتجاه 2. عند نقصان الضغط فإن التفاعل ينزاح نحو 1.

✓  $\Delta V < 0$  باستعمال التحليل المنطقي السابق يتبين لنا أنه عند زيادة  $P$ : ينزاح التفاعل نحو الاتجاه 1. عند نقصان الضغط فإن التفاعل ينزاح نحو الاتجاه 2.

حسب مبدأ Le Châtelier فإن الجملة تنزاح عند ارتفاع الضغط الكلي نحو اتجاه انخفاض عدد مولات الحالة الغازية، لكن في حالة انخفاض الضغط الكلي تنزاح نحو اتجاه ارتفاع عدد مولات الحالة الغازية.

#### 5.4 انزياح التوازن عند تغير التركيبة الكيميائية

حسب مبدأ Le Châtelier:

- في حالة إضافة مكون: ينزاح التوازن في الاتجاه الذي يؤدي إلى استهلاك المكون الذي تم إضافته.
- في حالة حذف مكون: ينزاح التوازن في الاتجاه الذي يؤدي إلى تشكيل المكون الذي تم حذفه.