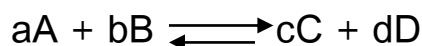


الاتزان الكيميائي

العلاقة الرياضية بين K_p و K_c :

يمكن استبدال الكتل الفعالة بالفاعلية او التركيز او الضغط لايجاد ثابت الاتزان تبعاً لنوعية التفاعل الذي يحصل فيه الاتزان مما يؤدي الى الحصول على تعابير مختلفة لثابت الاتزان.

ان ثابت التوازن الثرموديناميكي K_{ther} ويعبر عنه في بعض الاحيان K_a هو ثابت حقيقي بالنسبة للتفاعلات التي تحصل عند درجة حرارة ثابتة ان ثابت التوازن K يمكن ان يكون K_p أو K_c وفي هذه الحالة لا يستخرج ثابت التوازن بالاعتماد على قيمة معامل الفعالية والتي تعتمد اساساً على الضغوط الجزيئية للغازات الداخلة في التفاعل، ولايجاد العلاقة بين K_p و K_c نفترض التفاعل التالي:



وعند العودة للقانون العام للغازات المثالية:

$$PV=nRT$$

وبتعبير اخر:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$
$$= [A]RT$$

وبتطبيق قانون ثابت الاتزان الخاص بالضغط K_p نحصل على الاتي:

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

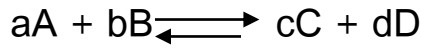
$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

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

Δn : الفرق بين مجموع مولات المواد الناتجة ومجموع مولات المواد المتفاعلة للغازات.

طاقة كيبس والاتزان الكيميائي:

تعرف طاقة كيبس بأنها الدالة المختصة بمعالجة حالة الاتزان التي تتحرك نحوها العملية التي يتضمنها التفاعل الكيميائي، وتسمى عادة بطاقة كيبس الحرة. يمكن من خلال قيمة ΔG الكلية الاستدلال على اتجاه التفاعل الكيميائي، فإذا كانت قيمتها سالبة فذلك يعني ان التفاعل يسير باتجاه تكوين النواتج، وفي حالة كون قيمتها موجبة فأن ذلك يعني ان التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس. ولدراسة علاقة كيبس بالاتزان الكيميائي، نأخذ التفاعل الآتي:



وعليه فأن التغير بطاقة كيبس عند أي درجة حرارية للتفاعل يعبر عنها بالمعادلة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ان التفاعل الكيميائي يحدث تلقائياً في البداية بين المواد المتفاعلة ويكون التفاعل مصحوباً بنقصان في دالة كيبس الحرة حتى يصل الى حالة الاتزان (عند ثبوت درجة الحرارة والضغط) ثم بعد ذلك يبدأ التفاعل العكسي الذي يصبح تلقائياً بعد هذه النقطة مصحوباً بزيادة في دالة كيبس عند بقاء نفس الظروف.

حيث يعبر عن G_P و G_R عن طاقة كيبس للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة على التوالي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

حيث a تمثل الفعالية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فأن:

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

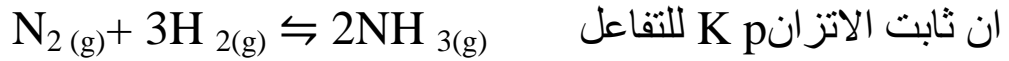
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ - RT \ln K_{aq}$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

وتسمى هذه المعادلة الاخيرة بمعادلة فان ت هوف Vant Hoff Equation وهي من المعادلات الترموديناميكية المهمة.

مثال :



هو 1.64×10^{-4} عند درجة $400^\circ C$ و 0.144×10^{-4} عند $500^\circ C$ احسب متوسط حرارة التكوين لمول واحد من الامونيا من عناصره في هذا المدى من درجات الحرارة .

$$T_1 = 400^\circ C = 400 + 273 = 673 \text{ K}$$

$$T_2 = 500^\circ C = 500 + 273 = 773 \text{ K}$$

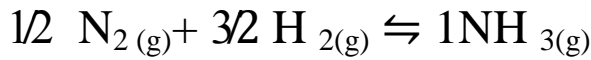
$$(K_p)_1 = 1.64 \times 10^{-4}$$

$$(K_p)_2 = 0.144 \times 10^{-4}$$

$$\ln \frac{KP_2}{KP_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right)$$

$$\Delta H^\circ = -25140 \text{ cal}$$

$$\Delta H^\circ_f = \frac{\Delta H_f}{2} = \frac{-25140}{2} = -12570 \text{ cal}$$



التوازن ما بين طورين (معاداة كلايرون):

ان العلاقة بين المتغيرات في اتزان ما بين اطوار الانظمة احادية التكوين مثلا السائل والبخار ، والصلب والبخار ، والصلب والسائل ، والتوازن بين الاطوار البلورية ، يمكن الحصول من العلاقة الديناميكية الحرارية وهي تعرف بمعادلة كلايرون . نأخذ نظام متوازن ذي طورين على النحو :

$$A \rightleftharpoons B$$

يمكن كتابة العلاقة $dG_A = V_A dp - S_A dT$ للطور A

$$dG_B = V_B dp - S_B dT$$

$$dG_A = dG_B$$

وبما ان الطورين في حالة اتزان اي ان:

$$V_B dp - S_B dT = V_A dp - S_A dT$$

$$V_B dp - V_A dp = S_B dT - S_A dT$$

$$dp (V_B - V_A) = dT (S_B - S_A)$$

بإعادة ترتيب المعادلة:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{SB-SA}{VB-VA} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

ΔS : تغير الانتروبي في النظام ذي الطورين عندما يتحول مول واحد من الطور A الى مول واحد من الطور B.
 ΔV : التغير في الحجم المولي للنظام . و VA و VB يمثلان الحجم المولي للطورين A,B .

ولما كان $\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$ وبإدخال قيمة ΔS في المعادلة

$$\frac{dP}{dT} = \frac{SB-SA}{VB-VA} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(VB-VA)} \quad \text{ينتج}$$

هذه المعادلة تمثل تغير التوازن في نظام متوازن ذي طورين بتأثير درجة الحرارة .

معادلة كلازيوس كلايرون :

ان معادلة كلايرون يمكن وضعها بشكل اكثر ملائمة للتطبيق لاتزان التبخر والتسامي التي يكون فيها احد الطورين غازيا . $\Delta V = V_g - V_l$. بما ان الحجم المشغول في الحالة الغازية يكون اكبر بكثير منه في الحالة السائلة بمعنى اخر $V_g \gg V_l$ و عليه يمكن اهمال V_l وندئذ يمكن كتابة معادلة

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{TV_v} \quad \text{كلايرون بالصيغة الاتية :}$$

وبافتراض ان بخار السائل يسلك سلوك الغاز المثالي فإنه : $V_v = RT/P$ بالتعويض

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\left(\frac{RT}{P}\right)} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

تكامل معادلة كلازيوس كلابيرون:

١- التكامل بحدود

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_v}{R} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

اما اذا تم التكامل بشكل عام

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{R} \frac{1}{T} + \text{constant}$$

مثال : يبلغ معدل حرارة تبخر الماء في المدى الحراري من 90°C الى 100°C 542 cal/g . احسب ضغط بخار الماء بدرجة 90°C اذا كان ضغط بخار الماء 76 cm Hg بدرجة 100°C .

$$P_1 = ? \text{ cm Hg}, T_1 = 90 + 273 = 363 \text{ K}$$

$$P_2 = 76 \text{ cm Hg}, T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$\Delta H_v = 54 \times 18 = 972 \text{ cal/mol}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

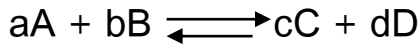
$$\ln \frac{76}{P_1} = \frac{9756}{1.987} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{373} \right)$$

$$p_1 = 52.9 \text{ cm Hg}$$

العلاقة الرياضية بين K_p و K_c :

يمكن استبدال الكتل الفعالة بالفاعلية او التركيز او الضغط لايجاد ثابت الاتزان تبعاً لنوعية التفاعل الذي يحصل فيه الاتزان مما يؤدي الى الحصول على تعابير مختلفة لثابت الاتزان.

ان ثابت التوازن الترموديناميكي K_{ther} ويعبر عنه في بعض الاحيان K_a هو ثابت حقيقي بالنسبة للتفاعلات التي تحصل عند درجة حرارة ثابتة ان ثابت التوازن K يمكن ان يكون K_p أو K_c وفي هذه الحالة لا يستخرج ثابت التوازن بالاعتماد على قيمة معامل الفعالية والتي تعتمد اساساً على الضغوط الجزئية للغازات الداخلة في التفاعل، ولايجاد العلاقة بين K_p و K_c نفترض التفاعل التالي:



وعند العودة للقانون العام للغازات المثالية:

$$PV=nRT$$

وبتعبير اخر:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$
$$= [A]RT$$

وبتطبيق قانون ثابت الاتزان الخاص بالضغط K_p نحصل على الاتي:

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

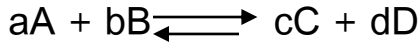
$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

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

Δn : الفرق بين مجموع مولات المواد الناتجة ومجموع مولات المواد المتفاعلة للغازات.

طاقة كيبس والاتزان الكيميائي:

تعرف طاقة كيبس بانها الدالة المختصة بمعالجة حالة الاتزان التي تتحرك نحوها العملية التي يتضمنها التفاعل الكيميائي، وتسمى عادة بطاقة كيبس الحرة. يمكن من خلال قيمة ΔG الكلية الاستدلال على اتجاه التفاعل الكيميائي، فاذا كانت قيمتها سالبة فذلك يعني ان التفاعل يسير باتجاه تكوين النواتج، وفي حالة كون قيمتها موجبة فأن ذلك يعني ان التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس. ولدراسة علاقة كيبس بالاتزان الكيميائي، نأخذ التفاعل الاتي:



وعليه فأن التغير بطاقة كيبس عند أي درجة حرارية للتفاعل يعبر عنها بالمعادلة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ان التفاعل الكيميائي يحدث تلقائياً في البداية بين المواد المتفاعلة ويكون التفاعل مصحوباً بنقصان في دالة كيبس الحرة حتى يصل الى حالة الاتزان (عند ثبوت درجة الحرارة والضغط) ثم بعد ذلك يبدأ التفاعل العكسي الذي يصبح تلقائياً بعد هذه النقطة مصحوباً بزيادة في دالة كيبس عند بقاء نفس الظروف. حيث يعبر عن G_P و G_R عن طاقة كيبس للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة على التوالي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

حيث a تمثل الفعالية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فأن:

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ - RT \ln K_{aq}$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

وتسمى هذه المعادلة الاخيرة بمعادلة فان ت هوف Vant Hoff Equation وهي من المعادلات الترموديناميكية المهمة.

علاقة تروتون الوصفية: Empirical Troutons Relationship

في عام ١٨٨٤ وضع العالم الفيزيائي الأيرلندي فريدلج توماس تروتون (١٨٦٣-١٩٢٢) المعادلة الآتية:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = 88 JK^{-1} \dots\dots(23)$$

يمكن باستخدام هذه المعادلة من حساب انثالبية التبخر للسائل عند معرفة درجة غليانه.

تسمى أحياناً بقاعدة تروتون Troutons rule وتتص قاعدة تورتون على: (أنثروبي التبخر لمعظم السوائل لها نفس القيمة وتتراوح ما بين ٨٧-٨٨ جول. كلفن^{-١} مول^{-١}).

ويعبر عنها كذلك بالمعادلة الآتية:

$$\Delta \bar{S}_{vap} = 10.5R \dots\dots\dots(24)$$

تطبيق معادلة تروتون على معظم السوائل التي ترتبط جزيئاتها بقوى التجاذب الاعتيادية، أما السوائل التي يكون لها قوى أخرى لتماسك جزيئاتها إضافة إلى القوى الاعتيادية فإن درجة غليانها ستكون عالية ولا يمكن أن تطبق معادلة تروتون عليها. فالكحولات والماء والأمونيا وغيرها من السوائل لها عزوم مزدوجات قطب كبيرة وهذه تضيف طاقة أخرى لفصل الجزيئات عند تحويلها إلى الطور البخاري. أضف إلى ذلك إن بعض السوائل الأخرى مثل الهيليوم والهيدروجين والذين يغليان بدرجة حرارة واطئة جداً (أعلى بقليل من الصفر المطلق) فإنها أيضاً تظهر حيوداً كبيراً عن معادلة تروتون. حامض الخليك والأحماض الكاربوكسيلية الأخرى كذلك تظهر حيوداً عن المعادلة وذلك لأن بخارها يحتوي على جزيئات مزدوجة.

الجدول الآتي يوضح انثاليبيات التبخر وانتروبي التبخر ودرجة الغليان لبعض السوائل المعروفة.

المادة	درجة الغليان / كلفن	انثالبية التبخر / جول مول ⁻¹	انتروبي التبخر جول / كلفن ⁻¹ مول ⁻¹
He	4.20	84	19.60
H ₂	20.38	904	44.35
N ₂	77.33	1777	72.13
O ₂	90.18	6820	75.60
H ₂ O	373.15	40656	108.95
SO ₂	263.13	24916	94.68
CH ₄	111.16	8180	73.26
C ₂ H ₆	184.52	14715	79.75
CH ₃ OH	337.85	32270	164.39
C ₆ H ₆	352.25	30760	87.07
C ₇ H ₈	383.77	33480	87.19
CH ₃ COOH	391.42	24350	61.92