

الفصل الخامس: التفاعلات الكيميائية طافيا

1- مقدمة: في التحولات، المبدأ الأول للديناميكا الحرارية لا يعطي إلا الحصيلة الطاقوية لكل التبادلات الطاقوية ، أما المبدأ الثاني فيتنبأ باتجاه التحول لكن تطبيقه ليس سهلاً. لذلك نعرف دالتين جديدتين و هما:

- الطاقة الحرة و يرمز لها F (دالة هيلموتز بثبوت الحجم Helmholtz)

$$F = U - TS \text{ حيث:}$$

- الانطالبي الحرة و يرمز لها G (دالة جيبس بثبوت الضغط Gibbs)

$$G = H - TS \text{ حيث:}$$

الدالتين F و G هما دوال حالة و dF و dG هما معادلتين تفاضليتين تامتين:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

أذن من أجل تفاعل كيميائي منجز عند T و P ثابتين فان :

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

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

و لدينا :

$$\Delta U = Q + W = Q - P\Delta V$$

$$\Delta G = Q - P\Delta V + P\Delta V - T\Delta S = Q - T\Delta S$$

$$\Delta S_e = \frac{Q}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T} + \Delta\sigma$$

$$\Delta G = Q - T \left[\frac{Q}{T} + \Delta\sigma \right] = -T\Delta\sigma \Rightarrow \Delta G = -T\Delta\sigma$$

أذن ΔG مرتبطة ب $\Delta\sigma$:

$$0 < \Delta\sigma \Leftarrow \text{تفاعل تلقائي}$$

$$0 = \Delta\sigma \Leftarrow \text{تحول عكوس}$$

$$0 < \Delta\sigma \Leftarrow \text{تحول مستحيل}$$

أذن يمكننا ربط ΔG بـ $\Delta\sigma$ و تلخيص هذا في الجدول التالي:

$\Delta\sigma$	$\Delta G = -T\Delta S$	نوع التفاعل
توازن $\Delta\sigma = 0$	$\Delta G = 0$	التحول في حالة توازن
مستحيل $\Delta\sigma < 0$	$\Delta G > 0$	التحول مستحيل
تلقائي $\Delta\sigma > 0$	$\Delta G < 0$	التحول تلقائي

1- الانطالبي الحرة بدلالة T و P :

$$G = H - TS$$

$$H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS \Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$U = Q + W \Rightarrow dU = dQ - PdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \Rightarrow$$

$$dG = VdP - SdT$$

ملاحظات:

$$\Delta G = \int VdP \Leftarrow dG = VdP \Leftarrow T \text{ Cst} \quad (1)$$

$$\Delta G = \int -SdT \Leftarrow dG = -SdT \Leftarrow P \text{ Cst} \quad (2)$$

بالنسبة للغازات المثالية : عند درجة حرارة ثابتة (T Cst)

$$\Delta G = \int dG = \int VdP \quad ; \quad PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta G = nRT \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

و إذا كان الضغط الابتدائي هو: $P_i = 1 \text{ atm}$ إذن :

$$\Delta G = G_T^P - G_T^0 = nRT \ln P$$

ملاحظة:

نستخدم العلاقة $\Delta G = V\Delta P$ في حالة تحول نظام في الطور الصلب أو السائل كالتالي:

$$\Delta G = V (P_f - P_i)$$

مثال: ليكن تحول 1 مول من الزئبق ذو الحجم $14,8 \text{ cm}^3$ من الضغط الذي يقدر ب 1 atm إلى ضغط قدره 100 atm .

أحسب التغير في الأنطالبي الحرة لهذا النظام.

الحل:

حالة خليط غازي:

$$\Delta G = V(P_f - P_i) ; P_f = 100 \text{ atm} ; P_i = 1 \text{ atm}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ pas} ; V = 14,8 \text{ cm}^3 = 14,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\Delta G = V(P_f - P_i) = 14,8 \times 10^{-6} [100 - 1] = 148,46 \text{ J} = 148,46 \text{ pas.m}^3$$

لدينا:

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

بثبوت درجة الحرارة:

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

ح ق ج (1) :

$$\Delta H = 0 \Rightarrow \Delta G = -T\Delta S_{\text{خليط}}$$

$$\Delta S_{\text{خليط}} = -R \sum n_i \ln x_i$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{خليط}} = G_{\text{خليط}}^P - G_{\text{خليط}}^0 = RT \sum n_i \ln x_i$$

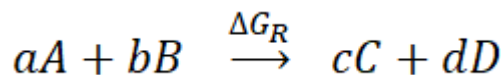
x_i : الكسر المولي للغاز i في الخليط

n_i : عدد مولات للغاز i في الخليط

2- تطبيق الأنطالبي الحرة على التفاعلات الكيميائية :

3-1- الأنطالبي الحرة القياسية للتشكل ΔG_f^0 :

ليكن التفاعل الكيميائي التالي:



$$\Delta G_R = G_f - G_i = c\Delta G_f(C) + d\Delta G_f(D) - a\Delta G_f(A) - b\Delta G_f(B)$$

إذن حسب قانون هاس:

$$\Delta G_R = \sum \alpha_i \Delta G_f(\text{النواتج}) - \sum \beta_i \Delta G_f(\text{المتفاعلات})$$

α_i, β_i : المعاملات الستوكيومترية

عند الشروط القياسية (P = 1 atm ; T = 298 K) يكون :

$$\Delta G_{R,298}^0 = \sum \alpha_i \Delta G_{f,298}^0(\text{النواتج}) - \sum \beta_i \Delta G_{f,298}^0(\text{المتفاعلات})$$

ملاحظات:

• $\Delta G_{f,298}^0$ للمركبات البسيطة النقية في الشروط المعيارية معدوم.

$$\Delta G_{f,298}^0(O_2)_g = 0 ; \Delta G_{f,298}^0(H_2)_g = 0 ; \Delta G_{f,298}^0(C_s)_{graphite} = 0$$

$$\Delta G_{f,298}^0(I_2)_s = 0 ; \Delta G_{f,298}^0(Mg)_s = 0 ; \Delta G_{f,298}^0(Fe)_s = 0$$

$$\Delta G_{f,298}^0(Zn)_s = 0 ; \Delta G_{f,298}^0(Ne)_g = 0 ; \Delta G_{f,298}^0(Na)_s = 0$$

• إذا كان التفاعل الكيميائي في درجة حرارة تختلف عن 298 K فإن:

$$\Delta G_{R,T}^0 = \Delta H_{R,T}^0 - T \Delta S_{R,T}^0$$

حيث:

حسب قانون كيرشوف:

$$\Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P$$

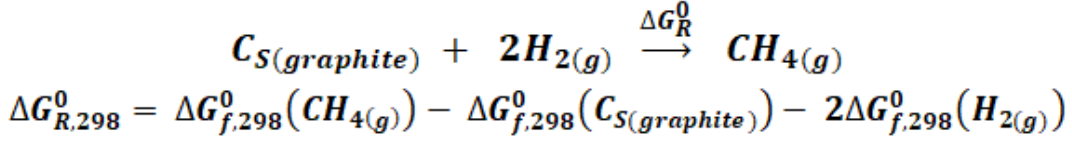
$$\Delta H_{R,298}^0 = \sum \alpha_i \Delta H_{f,298}^0(\text{النواتج}) - \sum \beta_i \Delta H_{f,298}^0(\text{المتفاعلات})$$

$$\Delta S_{R,T}^0 = \Delta S_{R,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{R,298}^0 = \sum \alpha_i S_i^0(\text{النواتج}) - \sum \beta_i S_i^0(\text{المتفاعلات})$$

مثال:

ليكن التفاعل التالي عند $T = 298 \text{ K}$ و $P = 1 \text{ atm}$



$$\Delta G_{f,298}^0(C_{S(\text{graphite})}) = 0 ; \Delta G_{f,298}^0(H_{2(g)}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G_{R,298}^0 = \Delta G_{f,298}^0(CH_{4(g)})$$

في حالة عدم معرفة $\Delta G_{f,298}^0(CH_{4(g)})$ نحسب بطريقة ثانية , وذلك انطلاقا من العلاقة:

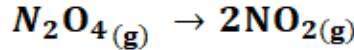
$$\Delta G_{R,298}^0 = \Delta H_{R,298}^0 - 298 \Delta S_{R,298}^0$$

$$\Delta H_{R,298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(CH_{4(g)})$$

$$\Delta S_{R,298}^0 = S^0(CH_{4(g)}) - S^0(C_{S(\text{graphite})}) - 2S^0(H_{2(g)})$$

حل التمرين الرابع من السلسلة الرابعة :

لدينا التفاعل التالي:

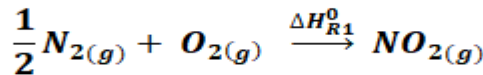


1- أكمل الجدول التالي المعرف بالمعطيات الترموديناميكية عند $T = 298 \text{ K}$ و $P = 1 \text{ atm}$

ΔG_f^0 (KJ/mol)	S_f^0 (J/K.mol)	ΔH_f^0 (KJ/mol)	العنصر
0	191,49	0	$N_{2(g)}$
0	205,03	0	$O_{2(g)}$
51,84	240,45	33,86315	$NO_{2(g)}$
98,29	304,30	9,71	$N_2O_{4(g)}$

حساب $\Delta H_f^0(NO_{2(g)})$:

ليكن تفاعل تشكل $NO_{2(g)}$ في الشروط المعيارية :



$$\Delta H_{R1}^0 = \Delta H_f^0(NO_{2(g)}) - \frac{1}{2}\Delta H_f^0(N_{2(g)}) - \Delta H_f^0(O_{2(g)})$$

$$\Delta H_f^0(N_{2(g)}) = 0 ; \Delta H_f^0(O_{2(g)}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{R1}^0 = \Delta H_f^0(NO_{2(g)})$$

و لدينا:

$$\begin{aligned}\Delta G_{R1}^0 &= \Delta H_{R1}^0 - T \Delta S_{R1}^0 = \Delta H_{R1}^0 - 298 \Delta S_{R1}^0 \\ \Delta G_{R1}^0 &= \Delta H_f^0(NO_{2(g)}) - 298 \Delta S_{R1}^0 \\ \Delta S_{R1}^0 &= S^0(NO_{2(g)}) - \frac{1}{2}S^0(N_{2(g)}) - S^0(O_{2(g)}) \\ \Delta S_{R1}^0 &= 240,45 - \frac{1}{2}(191,49) - (205,03) = -60,325J.K^{-1}.mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{R1}^0 &= \Delta G_f^0(NO_{2(g)}) - \frac{1}{2}\Delta G_f^0(N_{2(g)}) - \Delta G_f^0(O_{2(g)}) \\ \Delta G_f^0(N_{2(g)}) &= 0 ; \Delta G_f^0(O_{2(g)}) = 0\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{R1}^0 = \Delta G_f^0(NO_{2(g)}) = 51,84 KJ/mol$$

إذن:

$$\begin{aligned}\Delta G_{R1}^0 &= \Delta H_f^0(NO_{2(g)}) - 298 \Delta S_{R1}^0 \\ \Delta G_f^0(NO_{2(g)}) &= \Delta H_f^0(NO_{2(g)}) - 298 \Delta S_{R1}^0 \\ \Delta H_f^0(NO_{2(g)}) &= \Delta G_f^0(NO_{2(g)}) + 298 \Delta S_{R1}^0 \\ \Delta H_f^0(NO_{2(g)}) &= 51,84 + 298 (-60,325 \cdot 10^{-3}) = 33,86315 KJ/mol \\ &: \Delta G_f^0(N_2O_{4(g)}) \text{ حساب}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}N_{2(g)} + 2O_{2(g)} &\xrightarrow{\Delta G_{R2}^0} N_2O_{4(g)} \quad (2) \\ \Delta G_{R2}^0 &= \Delta G_f^0(N_2O_{4(g)}) - \Delta G_f^0(N_{2(g)}) - 2\Delta G_f^0(O_{2(g)}) \\ \Delta G_f^0(N_{2(g)}) &= 0 ; \Delta G_f^0(O_{2(g)}) = 0 \\ \Rightarrow \Delta G_{R2}^0 &= \Delta G_f^0(N_2O_{4(g)}) = \Delta H_f^0(N_2O_{4(g)}) - 298 \Delta S_{R2}^0 \\ \Delta S_{R2}^0 &= S^0(N_2O_{4(g)}) - S^0(N_{2(g)}) - 2S^0(O_{2(g)}) \\ \Delta S_{R2}^0 &= 304,30 - (191,49) - 2(205,03) = -297,25J.K^{-1}.mol^{-1} \\ \Delta G_f^0(N_2O_{4(g)}) &= \Delta H_f^0(N_2O_{4(g)}) - 298 \Delta S_{R2}^0 = 9,71 - 298(-297,25) \\ &= 98,29 KJ/mol\end{aligned}$$

طبيعة التفاعل (3) :

$$\begin{aligned}N_2O_{4(g)} &\xrightarrow{\Delta G_{R3}^0} 2NO_{2(g)} \quad (3) \\ \Delta G_{R3}^0 &= 2\Delta G_f^0(NO_{2(g)}) - \Delta G_f^0(N_2O_{4(g)}) \\ \Delta G_{R3}^0 &= 2(51,84) - (98,29) = 5,39 KJ/mol \\ \Delta G_{R3}^0 &> 0 \Rightarrow \text{تفاعل كيميائي مستحيل في هذه الشروط}\end{aligned}$$

2-3- تطبيق قانون جيبس على تفاعل كيميائي في الحالة الغازية :

ليكن التفاعل التالي بين غازات مثالية A , B , C و D :



$G_T^0(A)$, $G_T^0(B)$, $G_T^0(C)$ و $G_T^0(D)$ هي الانطالبيات الحرة القياسية للغازات A , B , C و D على التوالي :

$$G_T^P(A) = G_T^0(A) + RT \ln P_A$$

$$G_T^P(B) = G_T^0(B) + RT \ln P_B$$

$$G_T^P(C) = G_T^0(C) + RT \ln P_C$$

$$\Delta G_T^P(D) = G_T^0(D) + RT \ln P_D$$

حيث P_A , P_B , P_C و P_D هي الضغوط الجزئية لكل من A , B , C و D.

$$\Delta G_T^P = \sum n_i G_T^P(\text{النواتج}) - \sum n_i G_T^P(\text{المتفاعلات})$$

$$\Delta G_T^P = cG_T^P(C) + dG_T^P(D) - aG_T^P(A) - bG_T^P(B)$$

$$\Delta G_T^P = [cG_T^0(C) + cRT \ln P_C + dG_T^0(D) + dRT \ln P_D] - [aG_T^0(A) + aRT \ln P_A + bG_T^0(B) + bRT \ln P_B]$$

$$\Delta G_T^P = [cG_T^0(C) + dG_T^0(D)] - [aG_T^0(A) + bG_T^0(B)] +$$

$$RT[(\ln P_C^c + \ln P_D^d) - (\ln P_A^a + \ln P_B^b)]$$

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

أي:

$$\Delta G_R^P = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

ΔG_R^P : هو التغير في الانطالبي الحرة عند الضغط P (atm)

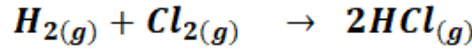
ΔG_R^0 : هو التغير في الانطالبي الحرة عند الضغط P (1atm)

في الحالة العامة :

$$\Delta G_R^P = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{\prod P_i^i (\text{النواتج})}{\prod P_i^i (\text{المتفاعلات})}$$

مثال (1):

أحسب الأنطالبي الحرة للتفاعل التالي:



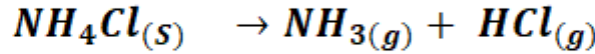
$$\begin{aligned} \Delta G_{R,298}^0 &= \sum n_i \Delta G_{f,298}^0 (\text{النواتج}) - \sum n_i \Delta G_{f,298}^0 (\text{المتفاعلات}) \\ \Delta G_{R,298}^0 &= 2\Delta G_{f,298}^0 (HCl_{(g)}) - \Delta G_{f,298}^0 (H_{2(g)}) - \Delta G_{f,298}^0 (Cl_{2(g)}) \\ \Delta G_{f,298}^0 (H_{2(g)}) &= 0 ; \Delta G_{f,298}^0 (Cl_{2(g)}) = 0 \end{aligned}$$

$$\Delta G_{R,298}^0 = 2\Delta G_{f,298}^0 (HCl_{(g)})$$

$$\Delta G_R^P = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}$$

مثال (2):

أحسب الأنطالبي الحرة للتفاعل التالي:



$$\Delta G_R^P = \Delta G_R^0 + RT \ln (P_{NH_3} \cdot P_{HCl})$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_f^0 (NH_{3(g)}) + \Delta G_f^0 (HCl_{(g)}) - \Delta G_f^0 (NH_4Cl_{(s)})$$

1- التنبأ بتطور تفاعل كيميائي: انطلاقاً من المعادلة التالية: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

عند T و P ثابتين يمكننا أن نتنبأ بتطور تفاعل كيميائي كما يلي:

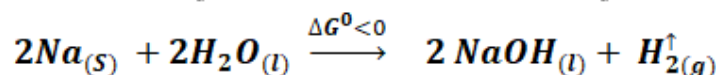
نوع التفاعل	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	ΔS	ΔH	الحالة
تلقائي	$\Delta G < 0$	$\Delta S > 0$ زيادة في الفوضى	$\Delta H < 0$ ناشر للحرارة	1
مستحيل	$\Delta G > 0$	$\Delta S < 0$ نقصان في الفوضى	$\Delta H > 0$ ماص للحرارة	2
تلقائي	$\Delta H < T\Delta S$ $\Delta G < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta H < 0$	3
مستحيل	$\Delta H > T\Delta S$ $\Delta G > 0$			
مستحيل	$\Delta H > T\Delta S$ $\Delta G > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta H > 0$	4
تلقائي	$\Delta H < T\Delta S$ $\Delta G < 0$			
توازن	$\Delta G = 0$	$\Delta H = T\Delta S$		5

حل التمرين الخامس من السلسلة الرابعة :

5- التوازنات الكيميائية:

1-5- مقدمة: عند وضع مركبات كيميائية مع بعضها البعض يمكننا أن نحصل على ثلاث حالات وهي:

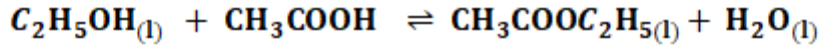
الحالة (1): تفاعل تلقائي بحيث كل المتفاعلات تختفي كليا مثل:



الحالة (2): لا يحدث تفاعل كيميائي مثل مزيج $N_{2(g)}$ و $O_{2(g)}$ حيث لا يحدث تفاعل في الشروط العادية $\Delta G > 0$.

الحالة (3): بعد مدة زمنية نحصل على مواد متفاعلة و مواد ناتجة وبتراكيز ثابتة $(\Delta G = 0)$ مثل :

ماء + أستر \rightleftharpoons كحول + حمض



$t = 0$	1	1	0	0	عدد المولات
عند التوازن \rightleftharpoons	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	

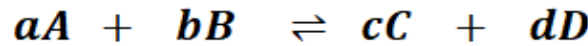
$$T=298 K ; P = 1 atm$$

في هذه الحالة نقول إننا في حالة توازن كيميائي.

5-2- قانونين التفاعلات الكيميائية في حالة التوازنات بين الغازات المثالية:

5-2-1- قانون تأثير فعل الكتلة (Loi de Guldberg et Waage):

ليكن التفاعل التالي (توازن متجانس بين 4 غازات مثالية):



عند T و P ثابتين يكون:

$$P_T = P_A + P_B + P_C + P_D$$

و لدينا:

$$\Delta G_R^P = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

بما أنه لدينا حالة توازن فان:

$$\Delta G_R^P = 0 \Rightarrow \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = 0$$

نضع:

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

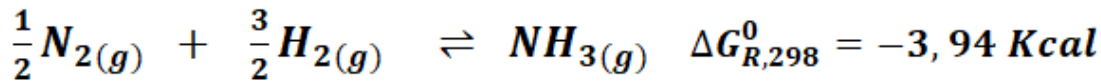
$$\Delta G_R^0 + RT \ln K_P = 0 \Rightarrow \ln K_P = \frac{-\Delta G_R^0}{RT}$$

$$K_P = \exp \left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT} \right)$$

و هو قانون فعل الكتلة

K_P : هو ثابت توازن يتعلق فقط بدرجة الحرارة

مثال:



$$K_{P298} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{3,94 \times 10^3}{2 \times 298}\right) = 743 \text{ atm}^{-1}$$

وحدة K_{P298} :

$$K_P = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} = \text{atm}^{-1} \text{ (الضغوط تاخذ ب } \text{atm} \text{)}$$

• عبارة أخرى لقانون *Guldberg and Waage*

$$P_T = P_A + P_B + P_C + P_D$$

في الحجم الكلي V لدينا :

$$P_A V = n_A RT; P_B V = n_B RT$$

$$P_C V = n_C RT; P_D V = n_D RT$$

و بالتالي:

$$[A] = \frac{P_A}{RT}; [B] = \frac{P_B}{RT}; [C] = \frac{P_C}{RT}; [D] = \frac{P_D}{RT}$$

و بالتالي:

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

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

نضع :

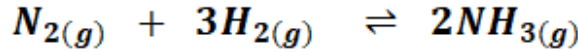
$$K_C(T) = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}; \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

و بالتالي:

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

K_C : هو ثابت التوازن بدلالة التراكيز و يتعلق فقط بدرجة الحرارة .

مثال: لدينا التوازن التالي:



في وعاء حجمه 100 لتر و عند درجة الحرارة $T = 400^\circ C$ فان عدد المولات في حالة التوازن تكون :

$$n_{n_{2(g)}} = 12,3 \text{ mol}; n_{H_{2(g)}} = 36,8 \text{ mol}; n_{NH_{3(g)}} = 5,5 \text{ mol}$$

أحسب ثابت التوازن K_P في هذه الشروط.

الحل:

$$T = 400^\circ C = 673 \text{ K}$$

$$K_P(673) = K_C(673) \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$K_C(673) = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^2} = \frac{\left(\frac{5,5}{100}\right)^2}{\left[\frac{12,3}{100}\right] \cdot \left[\frac{36,8}{100}\right]^2} = 0,493 \text{ mol}^{-2} \cdot l^2$$

$$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2 \text{ mol}; R = 0,082 \text{ l. atm. mol}^{-1} K^{-1}$$

$$K_P(673) = K_C(673) \cdot (RT)^{\Delta n} = 0,493 \cdot (0,082 \cdot 673)^{-2} = 1,618 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

حساب ثابت التوازن بدلالة الكسور المولية:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{لدينا:}$$

حسب قانون دالتون :

$$P_i = x_i \cdot P_T \Rightarrow P_A = x_A \cdot P_T; P_B = x_B \cdot P_T; P_C = x_C \cdot P_T; P_D = x_D \cdot P_T$$

و بالتالي:

$$K_P(T) = \frac{(x_C \cdot P_T)^c \cdot (x_D \cdot P_T)^d}{(x_A \cdot P_T)^a \cdot (x_B \cdot P_T)^b} = \frac{(x_C)^c \cdot (x_D)^d}{(x_A)^a \cdot (x_B)^b} \cdot (P_T)^{\Delta n}$$

$$K_P(T) = K_x(T) \cdot (P_T)^{\Delta n}$$

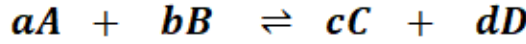
$K_x(T)$: هو ثابت التوازن بدلالة الكسور المولية يتعلق فقط بدرجة حرارة

حالة خاصة :

إذا كان : $\Delta n = 0$ فان :

$$K_P (T) = K_C (T) = K_x (T)$$

تغير ثابت التوازن بدلالة درجة الحرارة : نعتبر الجملة التالية في حالة توازن كيميائي :



و نغير درجة حرارة التوازن بثبوت الضغط :

$$K_P (T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \Rightarrow K_P (T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^0}{RT}\right)$$

أي:

$$\ln K_P (T) = \frac{-\Delta G_T^0}{RT}$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{d\left(\frac{-\Delta G_T^0}{RT}\right)}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right) = \frac{-1}{R} \left[-\frac{1}{T^2} \cdot \Delta G_T^0 + \frac{1}{T} \cdot \frac{d\Delta G_T^0}{dT} \right]$$

لنحسب : $\frac{d\Delta G_T^0}{dT}$

$$G = H - TS = U + PV - TS = Q + W + PV - TS$$

$$dG = dQ + dW + pdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow dQ_{rev} = TdS \text{ (تحول عكوس)}$$

$$dG = TdS - PdV + pdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = -SdT \leftarrow P \text{ Cst عند}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Rightarrow \frac{d}{dT} (\Delta G_T^0) = -\Delta S_T^0$$

$$\Rightarrow \frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{-1}{R} \left[\frac{\Delta G_T^0}{T^2} - \frac{\Delta S_T^0}{T} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{1}{RT^2} [\Delta G_T^0 + T\Delta S_T^0]$$

ولدينا:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

$$\Delta G_T^0 + T\Delta S_T^0 = \Delta H_T^0$$

$$\Rightarrow \frac{d(\text{Ln}K_P)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad \text{وهي معادلة Van't Hoff}$$

• إذا تغيرت درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 فان:

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\text{Ln}K_P) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT$$

• إذا كانت ΔH_T^0 ثابتة في هذا المجال $[T_1, T_2]$ فان:

$$\text{Ln}K_P(T_2) - \text{Ln}K_P(T_1) = \frac{-\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

قانون انزياح التوازن (مبدأ le chatelier):

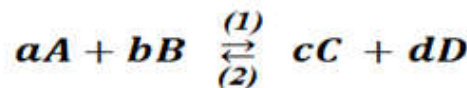
نص المبدأ: كل تغير في أحد عوامل (مؤثرات) التوازن يؤدي إلى انزياح هذا التوازن في الاتجاه الذي يعاكس هذا التغيير.

1- تأثير درجة الحرارة على التوازن: عند ضغط كلي ثابت فان:

- ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه الماص للحرارة أي في الاتجاه الذي يؤدي إلى ΔH_R موجب .
- إن انخفاض درجة الحرارة يؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه الناشئ للحرارة أي في الاتجاه الذي يؤدي إلى ΔH_R سالب .

مثال:

لدينا:



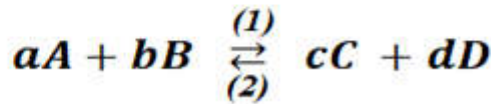
$$K_P(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$\text{Ln}K_P(T_2) - \text{Ln}K_P(T_1) = \frac{-\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- عند الرفع في درجة الحرارة $\Leftrightarrow T_2 > T_1 \Leftrightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$
- في حالة $\Delta H_R^0 < 0 \Leftrightarrow$ تفاعل ناشر للحرارة $\Leftrightarrow \text{Ln}K_P(T_2) - \text{Ln}K_P(T_1) < 0$
- $\Leftrightarrow \text{Ln}K_P(T_2) < \text{Ln}K_P(T_1) \Leftrightarrow$ التوازن ينزاح في الاتجاه (2) الماص للحرارة.
- في حالة $\Delta H_R^0 > 0 \Leftrightarrow$ تفاعل ماص للحرارة $\Leftrightarrow \text{Ln}K_P(T_2) - \text{Ln}K_P(T_1) > 0$
- $\Leftrightarrow \text{Ln}K_P(T_2) > \text{Ln}K_P(T_1) \Leftrightarrow$ التوازن ينزاح في الاتجاه (1) الماص للحرارة.

1- تأثير الضغط الكلي على التوازن الكيميائي:

- عند درجة حرارة ثابتة فإن ارتفاع الضغط الكلي يؤدي إلى انزياح التوازن في اتجاه تناقص عدد المولات الغازية ($\Delta n < 0$).
 - إن انخفاض الضغط الكلي يؤدي إلى انزياح التوازن في اتجاه تزايد عدد المولات الغازية ($\Delta n > 0$).
 - إذا كان $\Delta n = 0 \Leftrightarrow K_P(T) = K_C(T) = K_x(T)$ و منه الضغط لا تأثير له على التوازن الكيميائي.
- مثال: ليكن التفاعل الكيميائي التالي:



$$K_P(T) = K_x(T)P_T^{\Delta n} = Cst = f(T); \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

و بالتالي: $\searrow P_T \Leftrightarrow$

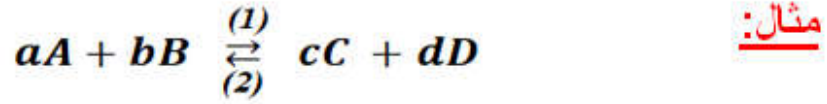
- إذا كان $\Delta n > 0$ أي $(c + d) > (a + b)$ $\Leftrightarrow \searrow P_T^{\Delta n} \Leftrightarrow \searrow K_x$

و منه التوازن ينزاح نحو الاتجاه (2) تناقص عدد المولات الغازية.

- إذا كان $\Delta n < 0$ أي $(c + d) < (a + b)$ $\Leftrightarrow \searrow P_T^{\Delta n} \Leftrightarrow \nearrow K_x$

و منه التوازن ينزاح نحو الاتجاه (1) تزايد عدد المولات الغازية.

1- تأثير اضافة مركب للتوازن الكيميائي: إن إضافة احد المركبات التي تدخل في التفاعل يؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه المعاكس (اتجاه نقصان هذه الزيادة).



$$K_P(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} ; P_A = \frac{n_A}{n_T} P_T ; P_B = \frac{n_B}{n_T} P_T ; P_C = \frac{n_C}{n_T} P_T ; P_D = \frac{n_D}{n_T} P_T$$

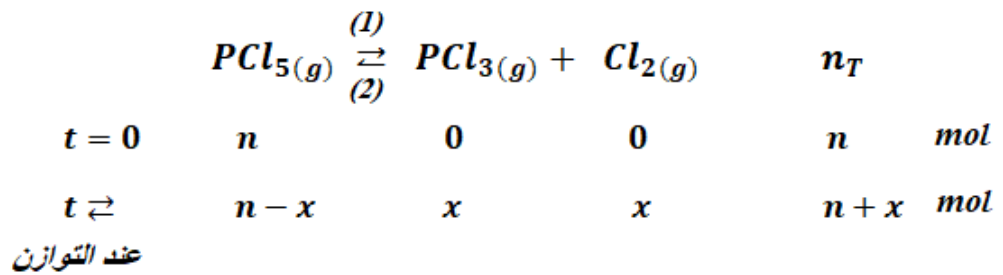
n_A : عدد مولات المركب A , n_B : عدد مولات المركب B , n_C : عدد مولات المركب C

n_D : عدد مولات المركب D

- إضافة المركب A أو B يؤدي إلى انزياح التوازن نحو الاتجاه (1).
- إضافة المركب C أو D يؤدي إلى انزياح التوازن نحو الاتجاه (2).

حساب ثابت التوازن: ليكن لدينا تفاعل كيميائي يؤدي إلى حالة توازن, وبمعرفة تركيز المتفاعلات في الحالة الابتدائية يمكننا حساب تركيز المركبات (المتفاعلات المتبقية و النواتج) عند حالة التوازن.

مثال:



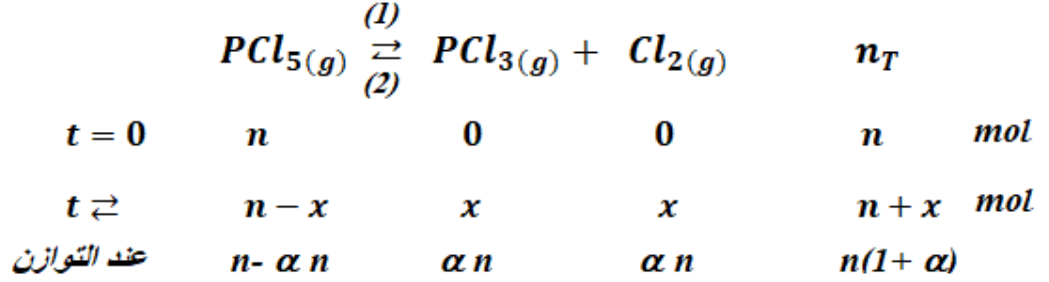
إشارة (-) تدل على الاختفاء والإشارة (+) تدل على ظهور كمية من عدد المولات أثناء تفاعل كيميائي.

$$K_P(T) = \frac{P_{P_{Cl_3(g)}} \cdot P_{Cl_{2(g)}}}{P_{P_{Cl_5(g)}}} = \frac{\left(\frac{x}{n+x} P_T\right) \cdot \left(\frac{x}{n+x} P_T\right)}{\left(\frac{n-x}{n+x} P_T\right)}$$

و يمكننا التعبير عن ثابت التوازن بدلالة درجة التفكك α حيث أن:

$$\alpha = \frac{\text{عدد المولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الكلية}} ; 0 \leq \alpha \leq 1$$

لدينا التفاعل التالي:



$$\alpha = \frac{x}{n} \Rightarrow x = \alpha \cdot n$$

$$K_P(T) = \frac{P_{P_{Cl_3(g)}} \cdot P_{Cl_{2(g)}}}{P_{P_{Cl_5(g)}}}$$

$$P_{P_{Cl_3(g)}} = x_{P_{Cl_3(g)}} \cdot P_T = \frac{n_{P_{Cl_3(g)}}}{n_T} \cdot P_T = \frac{\alpha n}{n(1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \cdot P_T = P_{Cl_{2(g)}}$$

$$P_{P_{Cl_5(g)}} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot P_T$$

$$K_P(T) = \frac{\left(\frac{\alpha}{(1 + \alpha)}\right)^2}{\left(\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}\right)} \cdot P_T = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot P_T$$