

التوازن الكيميائي

تتوقف معظم التفاعلات الكيميائية عند حد معين بسبب حدوث تفاعل عكسي عند ضغط ودرجة حرارة معينين تكون نسبة المواد الداخلة والنااتجة في التفاعل نسبة ثابتة.



حيث يصل هذا التفاعل لوضع التوازن عندما تتساوي السرعة الأمامية مع السرعة العكسية
: $V_1 = V_2$

$$V_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b$$

$$V_2 = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$$

k_1, k_2 ثابتي السرعة للتفاعل الأمامي والعكسي. عند التوازن حيث تتساوى سرعتين $V_1 = V_2$:

$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_C$$

حيث أن K_C ثابت توازن التفاعل.

وإذا كان التفاعل عبارة عن مزيج غازي نكتب بدلالة الضغوط الجزئية:

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

أو بدلالة الكسور المولية:

$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

ماهي العلاقة بين K_C و K_P ، من علاقة ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية بالنسبة لجملة غازية متفاعلة يمكن تعويض قيم الضغوط الجزئية لكل مكون بدلالة علاقة غاز مثالي:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$P_i = C_i RT$$

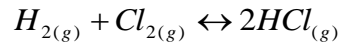
$$K_p = \frac{(C_C \cdot RT)^c \cdot (D_D \cdot RT)^d}{(A_A \cdot RT)^a \cdot (B_B \cdot RT)^b}$$

$$K_p = \frac{C_C^c \cdot D_D^d}{A_A^a \cdot B_B^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = \frac{C_C^c \cdot D_D^d}{A_A^a \cdot B_B^b} \cdot (RT)^{\Delta n}$$

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

عندما تكون $\Delta n = 0$ يكون $K_p = K_C$ مثال:



ماهي العلاقة بين K_p و K_X :

حسب قانون دالتون يكون الضغط الجزئي لغاز $P_i = P_{tot} \cdot X_i$ حيث P_{tot} يمثل الضغط الكلي للغاز و X_i الكسر المولي للغاز i :

$$K_p = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_X \cdot P^{\Delta n}$$

$$K_X = K_p \cdot P^{-\Delta n}$$

في التفاعلات الغازية تستخدم علاقة K_p لأن الغاز يتبع كل من الضغط ودرجة الحرارة، ومن أجل التفاعلات في الأوساط المائية أو الصلبة نستخدم علاقة K_X .

تغيرات تابع جيبس:

وجدنا سابقاً من أجل تفاعل عكوس متوازن يكون تغير تابع جيبس معدوماً $\Delta G = 0$ ، ومن أجل تفاعل تلقائي $\Delta G < 0$ ومن أجل تفاعل غير تلقائي $\Delta G > 0$.

إذا اعتبرنا التفاعل السابق عبارة عن جملة غازية فتكون قيمة ΔG للتفاعل عند التوازن:

$$\Delta G = \sum_{\text{نتج}} n_i \bar{G}_i - \sum_{\text{داخل}} n_i \bar{G}_i$$

$$\Delta G = (c\bar{G}_C + d\bar{G}_D) - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B) = 0$$

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$$

حيث ان تابع جيبس من أجل مول واحد هو الكمون الكيميائي $\mu_i = \bar{G}_i$ لمكون غازي ويعطى بدلالة الضغط الجزئي للغاز بالعلاقة:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

$$\Delta G = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT[(c \ln P_C + d \ln P_D) - (a \ln P_A + b \ln P_B)] = 0$$

$$\Delta G = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = 0$$

$$\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = - \frac{(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)}{RT} \quad (*)$$

إن الكمون القياسي يتبع درجة الحرارة فإذا كانت درجة الحرارة ثابتة نجد أن الطرف الأيمن من المعادلة يمثل قيمة ثابتة وتساوي $\ln K_p$ وبالتالي:

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

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

يمثل K_p ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية للغازات الناتجة والداخلية في التفاعل.

من العلاقة نجمة يمكن كتابتها بشكل جديد بدلالة تابع جيبس القياسي:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad \text{ومن أجل تفاعل كهربي}$$

من هذه العلاقة يمكن حساب ثابت التوازن لأي تفاعل من طاقات التشكل الحرة، وإشارات ΔG^0 تبين جهة حدوث التفاعل في الشروط القياسية.

$$\Delta G^0 = 0 \Leftrightarrow K_p = 1$$

$$\Delta G^0 < 0 \Leftrightarrow K_p > 1$$

$$\Delta G^0 > 0 \Leftrightarrow K_p < 1$$

يمكن مناقشة حدوث التفاعل من إشارة ΔG^0 بالاعتماد على تغيرات ΔH^0 و ΔS^0 من

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{العلاقة:}$$

$$\frac{\Delta S^0}{\Delta H^0}$$

بالتالي تكون $\Delta G^0 > 0$ فالتفاعل ماص للحرارة وغير تلقائي ويزداد الانتظام ويستحيل حدوثه بشكل مباشر.

تزداد الأنثروبية إذا $\Delta G^0 < 0$ والتفاعل مباشر. وناشر للحرارة

إذا كانت ΔH^0 أكبر بالقيمة المطلقة من $T\Delta S^0$ فإن $\Delta G^0 > 0$ والتفاعل غير تلقائي. أو إذا كانت ΔH^0 أصغر بالقيمة المطلقة من $T\Delta S^0$ فإن $\Delta G^0 < 0$ والتفاعل تلقائي.

يمكن أن تأخذ قيم موجبة (تفاعل غير تلقائي) أو سالبة (تفاعل تلقائي) حسب قيم ΔH^0 بالنسبة لقيم $T\Delta S^0$.

في حالة جملة غير متوازنة ماهي قيمة ΔG :

من أجل التفاعل السابق:

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \neq 0$$

$$\Delta G = (c\mu^0_C + d\mu^0_D) - (a\mu^0_A + b\mu^0_B) + RT \ln \frac{P'^c_C \cdot P'^d_D}{P'^a_A \cdot P'^b_B}$$

حيث أن P' تمثل الضغوط الجزئية للغازات المشاركة في التفاعل والناجئة عنه عند ضغوط غير متوازنة.

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{P'_c \cdot P'_d}{P'_a \cdot P'_b}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K'_p$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{C_c \cdot C_d}{C_a \cdot C_b}$$

ومن أجل المحاليل:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K'_c$$

عندما تتساوى الضغوط الجزئية فيما بينها وتساوي ضغط جو واحد فإن تغير الطاقة الحرة يساوي: $\Delta G = \Delta G^o = -RT \ln K_p$ وهي الحالة العيارية. وكذلك عندما تتساوى التراكيز فيما بينها وتساوي مول واحد فإن تغير الطاقة الحرة يساوي: $\Delta G = \Delta G^o = -RT \ln K_c$. إذا يمكن أن نكتب:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln K'_p$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{K'_p}{K_p}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln K'_c$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{K'_c}{K_c}$$

لذلك نسمي ΔG بالقوة المسيرة للتفاعل الكيميائي حيث أنها تعبر عن إمكانية حدوث التفاعل (مباشر، عكسي، توازن).

تغيرات تابع ΔG^o بالنسبة لـ T واستنتاج علاقة فانتهوف:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p$$

$$\left(\frac{\delta \Delta G^o}{\delta T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$T \left(\frac{\delta \Delta G^o}{\delta T}\right)_p = -RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$T \left(\frac{\delta \Delta G^o}{\delta T}\right)_p = \Delta G^o - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

من العلاقة:

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

$$: \Delta S = -\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T}\right)_P$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o + T\left(\frac{\delta \Delta G^o}{\delta T}\right)_P$$

$$\Delta G^o - \Delta H^o = \Delta G^o - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\Rightarrow -\Delta H^o = -RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\frac{\Delta H^o}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT}$$

تدعى هذه العلاقة بعلاقة فانتهوف التفاضلية.

من علاقة فانتهوف يمكن بيان جهة انزياح التوازن بتغير درجة الحرارة.

إذا كان التفاعل ماص للحرارة أي أن ΔH^o موجب، أي مشتق اللوغاريتم موجب أي أن K_p تزداد مع ازدياد درجة الحرارة وتنقص بتناقصها وهذا يتوافق مع مبدأ لوشاتلييه أي انزياح التوازن نحو اليمين.

إذا كان التفاعل ناشر للحرارة أي ΔH^o سالب أي المشتق اللوغاريتمي سالب أي تزداد K_p بانخفاض درجة الحرارة وتنقص بزيادتها. أي ينزاح التوازن نحو اليمين بتناقص درجة الحرارة.

إذا كانت $\Delta H^o = 0$ يكون K_p مستقل عن درجة الحرارة.

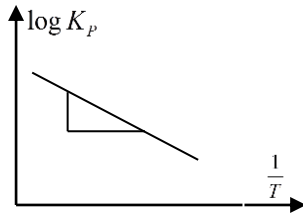
إن ناتج تكامل علاقة فانتهوف هو:

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H}{RT} + const.$$

$$\log K_p = \frac{-\Delta H}{2.303.RT} + const.$$

يمكن تمثيل العلاقة السابقة بالبياني التالي:



حيث تمثل العلاقة معادلة خط مستقيم متناقص ميله يساوي

$$\frac{-\Delta H}{2.303.R}$$

وبإجراء التكامل المحدود:

$$\int_{K_{p1}}^{K_{p2}} d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} \cdot dT$$

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

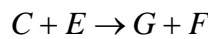
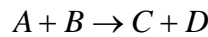
$$\log \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{2.303.R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{K_{c2}}{K_{c1}} = \frac{\Delta H}{2.303.R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ومن أجل المحاليل

التفاعلات المتزاوجة:

هو تفاعل أحد المواد الناتجة مع مادة أخرى ضمن جملة التفاعل.



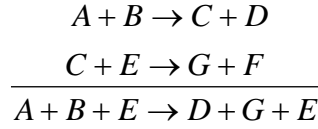
إن المادة الناتجة من التفاعل الأول C تشارك في التفاعل الثاني حيث تُستهلك فيه ، وكلا التفاعلين يجريان بنفس الوقت وبنفس الجملة. لذلك وضع التوازن بأحد التفاعلين يتأثر بوضع التوازن للتفاعل الآخر. لذلك لابد من الربط بين ثابتي التوازن على الشكل التالي:

$$K_{eq1} = \frac{[C].[D]}{[A].[B]} \Rightarrow [C] = K_{eq1} \times \frac{[A].[B]}{[D]}$$

$$K_{eq2} = \frac{[G].[F]}{[C].[E]} \Rightarrow K_{eq2} = \frac{[G].[F].[D]}{[B].[A].[E].K_{eq1}}$$

$$\Rightarrow K_{eq2} \times K_{eq1} = \frac{[G].[F].[D]}{[B].[A].[E]}$$

تمثل هذه العلاقة ثابت التوازن الكلي للتفاعل بجمع المعادلتين:



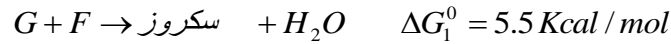
إذا ثابت التوازن الكلي: $K_{eq_2} \times K_{eq_1} = K_{eq}$

لإيجاد تابع الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الكلي نضرب طرفي العلاقة السابقة بسالب لغارتم ثابت التوازن و بـ $R.T$ فنجد:

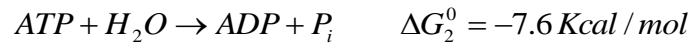
$$\begin{aligned}
 -R.T \ln K_{eq_2} - R.T \ln K_{eq_1} &= -R.T \ln K_{eq} \\
 \Delta G_2^0 + \Delta G_1^0 &= \Delta G^0
 \end{aligned}$$

أي أن ΔG^0 هو مجموع تغيري الطاقة الحرة للتفاعلين المتزاوجين. فإذا كانت الطاقة الحرة في التفاعل الأول ΔG_1^0 موجب أي التفاعل الأول لا يحدث وإذا كان ΔG_2^0 سالب ففي هذه الحالة قد يكون مجموعهما الجبري سالب أي يكون التفاعل الإجمالي ممكن الحدوث إذا نقول أن التفاعل الثاني قد أرغم التفاعل الأول على الحدوث بسبب استهلاك المادة المشتركة بينهما في التفاعل. ثاني قد أرغم التفاعل الأول على الحدوث بسبب استهلاك المادة المشتركة بينهما في التفاعل. هذا ما يقرر إمكانية حدوث التفاعل الأول هو إشارة ΔG^0 للتفاعل الإجمالي.

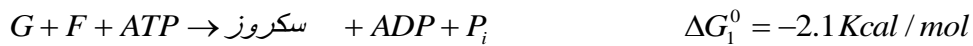
مثال: اصطناع السكروز من الغلوكوز والفركتوز حيث يجري هذا التفاعل في الخلية الحية:



نلاحظ أن التفاعل غير تلقائي حيث قيمة ΔG_1^0 موجبة ولكن بتفاعل الماء مع ATP داخل الخلية يصبح التفاعل ممكناً:



أي أن جزيئات الماء هي المادة المشتركة بين التفاعلين وعلية يكون التفاعل الكلي:



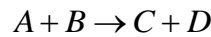
نلاحظ أن قيمة ΔG^0 سالبة وبالتالي سيرغم التفاعل الثاني الأول على الحدوث.

مثال: إمكانية اصطناع ATP من ADP بوجود كرياتين فوسفات.

لهذا السبب فإن هذه المركبات الغنية بالطاقة أو المركبات المكروإرغية وهي التي تصاحب حلمتها بتغير سالب وكبير بالقيمة العددية للطاقة الحرة.

يعتبر ATP مخزن الطاقة في الخلية الحية فهو المسؤول عن الكثير في الجمل الحية مثل تفاعلات الاصطناع الحيوي أو النشاط الكهربائي للخلية العصبية أو التقلص العضلي.

عادة ما نشير إلى الجمل الكيميائية في حالتها القياسية (تركيز المواد المتفاعلة تساوي مول واحد بما فيها تركيز شاردة الهيدروجين كنتاج أو داخل في التفاعل عند درجة الحرارة ٢٥ مئوية).



$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

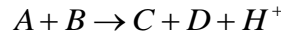
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq}$$

ويكون تابع جيبس عند التوازن هو تابع قياسي:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

في حالة جملة بيولوجية حيث ما يرافق هذه التوازنات هو الوسط الحمضي كنتاج أو داخل في التوازن الحيوي وعادة ما يكون الوسط معتدلاً أي عند قيمة لـ pH=7 ودرجة حرارة 37 مئوية.

إذا من أجل تفاعل يجري في خلية حيوية يكون:



$$K'_{eq} = \frac{[C][D][H^+]}{[A][B]}$$

$$K'_{eq} = K_{eq} \cdot [H^+]$$

إذا اعتبرنا تركيز شوارد الهيدروجين $[H^+] = 10^{-7}$ في الجملة البيولوجية:

$$K'_{eq} = K_{eq} \cdot 10^{-7}$$

$$\Delta G'^0 = -RT \ln K'_{eq}$$

$$\Delta G'^0 = -RT \ln K_{eq} - RT \ln 10^{-7}$$

$$\Delta G'^0 = \Delta G^0 + RT \times 2.303 \times 7$$

ومن أجل جملة غير بيولوجية نكتب:

$$\Delta G'^0 = \Delta G^0 + RT \times 2.303 pH$$