



جامعة الجزيرة الخاصة
ALJAZEERA PRIVATE UNIVERSITY

السوائل وتغيرات الحالة

يعود اختلاف الحالة الفيزيائية للمادة (صلب-سائل-غاز) لاختلاف سرعة أو كمية حركة الجزيئات المشكلة لها حيث تمتلك جزيئات الغاز طاقة حركية كبيرة وبالتالي فإن قوى التجاذب بينها تكون ضعيفة لذلك ستنتشر في الفراغ بسرعة كبيرة. لتحويل الغاز لسائل يجب ضغط وتبريد الغاز لدرجة حرارة مناسبة (حرجة) يؤدي لتناقص كمية حركة الجزيئات وهذا ما يسبب التباطؤ في سرعتها وتشكيل مجموعات من الجزيئات متماسكة مع بعضها البعض.

الخواص العامة للسوائل:

تُبدي السوائل خواصاً متوسطة ما بين الحالة الصلبة والغازية. حيث أن حركة جزيئات المادة السائلة محدودة بسبب تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات (تجاذب متبادل ما بين الجزيئات القطبية، والروابط الهيدروجينية، وقوى لندن).

الحجم والشكل: بسبب قابلية السائل للسيلان فإن شكل السائل يأخذ شكل الإناء وبما أن الجزيئات الواقعة ضمن السائل تكون محصلة القوى المحيطة بها من جزيئات أخرى تكون متساوية فإن حركة هذه الجزيئة حرة حول جزيئات أخرى في حجم معين أو في موقع معين ضمن السائل.

الانضغاط والتمدد: زيادة الضغط فوق سطح سائل فإنه لا يسبب إلا تأثيراً خفيفاً على الحجم بسبب أن الفراغات بين الجزيئات تكون صغيرة وهذه الحالة لا تمثل وضع الاستقرار بسبب تنافر الغمامات الإلكترونية للجزيئات المتجمعة، إذاً السوائل غير قابلة للانضغاط. إن ارتفاع درجة الحرارة تؤدي لتغيرات طفيفة في حجم السائل بسبب القوى التجاذبية بين جزيئات السائل.

1. **الانتشار:** تنتشر السوائل بصورة أبطأ من انتشار الغازات. يمكن ملاحظة انتشار سائلين

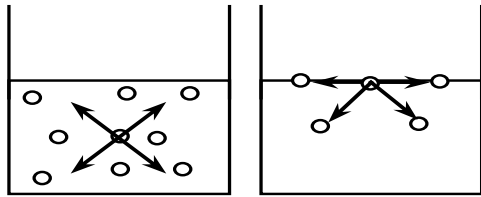
بإسقاط نقطة حبر في الماء فنلاحظ انتشارها ببطء خلال الماء لأن كل جزيء سيتعرض

لبلايين التصادمات قبل أن يقطع مسافة كبيرة لاقتراب جزيئات السائل من بعضها البعض.

2. **التوتر السطحي:** من أجل جزيء موجود داخل سائل فإن القوى المحيطة به تكون متساوية

وبذلك يكون حراً في حركته، أما الجزيء الموجود على سطح

السائل فإنه يخضع لقوى جذب جانبية وسفلية وهذا ما يؤدي



لجذب جزيئات السائل الواقعة عند السطح لقوى جذب أكبر نحو الداخل. تميل السوائل لأن

يكون سطحها أصغر ما يمكن لتصل لحالة الاستقرار. وبسبب ميل السوائل لتصغير مساحة

سطحها نلاحظ تحول القطرات عند رشها على سطح أملس نظيف إلى كريات. أو يأخذ

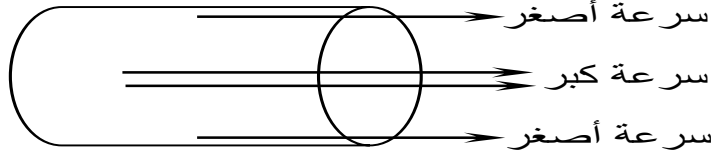
السائل الموجود في أنبوب شكلاً محدباً أو مقعراً. يعرف التوتر السطحي: هو العمل اللازم

بذله من أجل زيادة سطح السائل بمقدار واحدة السطوح. يتعلق التوتر السطحي بدرجة حرارة

السائل فإن ارتفاع درجة حرارته يؤدي لتناقص التوتر السطحي بسبب ازدياد الطاقة الحركية

لجزيئات السائل.

1. اللزوجة: تسيل السوائل بفعل قوى ميكانيكية



عندما يخضع السائل الموجود في أنبوب لضغط كافي فإنه لا يسيل ككتلة واحدة إنما يعتبر مؤلفاً

من عدة طبقات رقيقة متداخلة مع بعضها البعض، فتكون الطبقة الملامسة لجدار الأنبوب ساكنة تقريباً وتزداد سرعة السيلان كلما ابتعدنا عن جدار الأنبوب، إذاً تبلغ سرعة السيلان ذروتها في منتصف الأنبوب، وبسبب وجود قوى الاحتكاك بين طبقات السائل المختلفة التي تعمل على مقاومة الحركة. فاللزوجة هي: القياس الكمي للقوى ضمن المواد التي تعمل على مقاومة السيلان. تتناقص اللزوجة مع ارتفاع درجة حرارة السائل بسبب ازدياد الفراغات ما بين جزيئات السائل.

2. التبخر: نتيجة لتعرض جزيئات السائل لاصطدامات مرنة سيؤدي لاختلاف توزيع السرعات

والطاقة الحركية لجزيئات السائل أي أن وجود جزيئات ذات سرعات كبيرة فإنها تمتلك طاقة حركية كافية لتغلب على قوى التجاذب ما بين جزيئات السائل متحولة للطور الغازي وهذا يؤدي إلى خسارة عدد صغير من جزيئات السائل وبالتالي لانخفاض المعدل الوسطي للطاقة الحركية لبقية جزيئات السائل، وبما أن درجة حرارة السائل تتناسب مع معدل الطاقة الحركية فإن درجة حرارة السائل ستخفض لنقصان المعدل الوسطي للطاقة الحركية لجزيئات السائل المتبقية إذا لتعويض هذا النقصان فإن السائل يمتص كمية حرارة من الوسط الخارجي المحيط به ولهذا السبب فإن الماء يتبخر بسرعة أكبر في الأيام الحارة والجافة.

1. حرارة التبخر ΔH_{vap} : هي كمية الطاقة اللازمة لتحويل مول واحد من السائل إلى الحالة

البخارية.

إن قيمة ΔH_{vap} تعطي فكرة جيدة عن قوة الروابط العاملة ما بين جزيئات السائل مثل قوى التجاذب القطبية واللاقطبية والروابط الهيدروجينية.

مثال:

أحسب الطاقة الحرارية اللازمة لتحويل لتر واحد من الماء، إذا علمت أن حرارة التبخر الجزيئية للماء 9.71 K.cal / mol .

بما أن كثافة الماء تساوي 1 g/l إذاً وزن لتر واحد يساوي 1000 g .

مول واحد من الماء يساوي 18 g يحتاج طاقة تبخير 9.71 K.cal

x -- -- -- 1000 g

$$\Rightarrow x = \frac{9.71 \times 1000}{18} \approx 540 \text{ K.cal}$$

مثال:

أحسب الطاقة الحرارية اللازمة لتحويل لتر من البنزن، إذا علمت أن حرارة تبخره الجزيئية

$$.7.35 \text{ K.cal / mol}$$

بما أن كثافة البنزن تساوي 0.88 g/l إذاً وزن لتر واحد يساوي 880 g .

مول واحد من البنزن يساوي 78 g يحتاج طاقة تبخير 7.35 K.cal

$$x \quad \text{--} \quad \text{--} \quad \text{--} \quad 880 \text{ g}$$

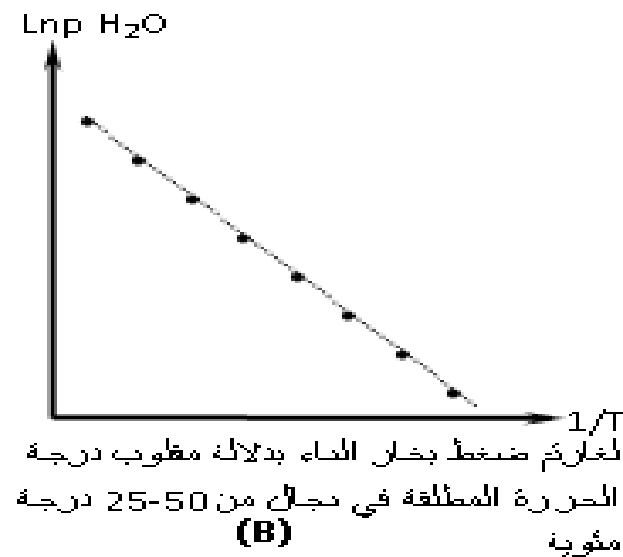
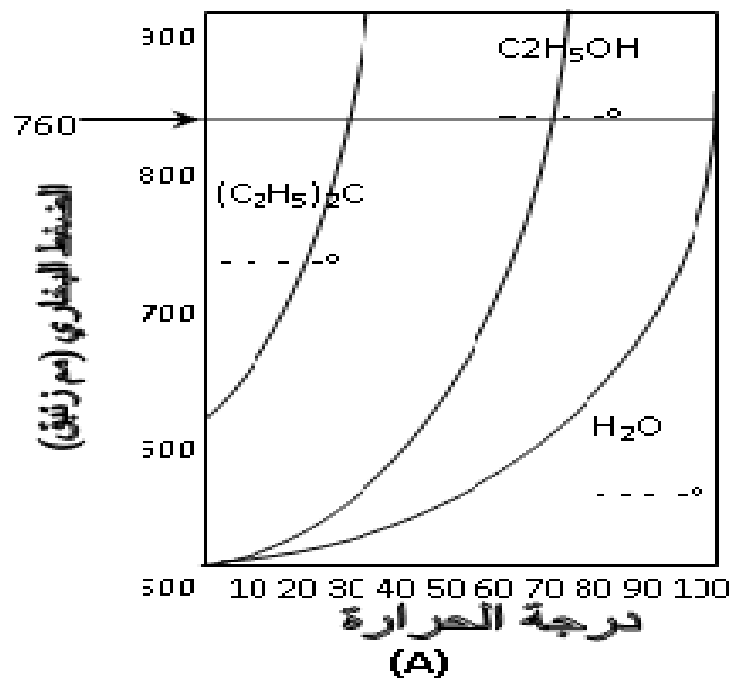
$$\Rightarrow x = \frac{7.35 \times 880}{78} \approx 82.923 \text{ K.cal}$$

1. ضغط البخار وعلاقة كلاوزيوس كلايرون: يمكن أن تتبخر السوائل حتى في الدرجة العادية

من الحرارة ويُعزى ذلك إلى أن بعضاً من جزيئات السائل تمتلك طاقة حركية كافية لتترك سطحه متحولة لحالتها الغازية. فإذا كان السائل موجوداً في حجم مغلق، فإن نتيجة هذا التبخر سيؤدي لنقصان حجم السائل وزيادة في الضغط المحيط به حتى الوصول لحالة التوازن أي ثبات ضغط وحجم السائل، وتدعى هذه الحالة بحالة التوازن الديناميكي للسائل مع بخاره وندعوا الضغط بضغط البخار المتوازن مع السائل. (إن زيادة الضغط يؤدي لزيادة عدد

التصادمات مع جدران الوعاء وسطح السائل وبالتالي فإن كل جزيئه طاقتها الحركية منخفضة فإن سطح السائل سوف يمسك بها لتعود لحالتها السائلة إذاً حالة التبخر وحالة التكاثف تجريان في وقت واحد). نستنتج أن ضغط بخار سائل يعتمد على سهولة مغادرة جزيئاته للحالة البخارية فعندما تكون قوى الارتباط بين الجزيئات كبيرة فإن ضغط بخاره سيكون منخفضاً وعندما تكون قوى الارتباط بين الجزيئات صغيرة فإن ضغط بخاره سيكون مرتفعاً. بشكل عام يزداد ضغط بخار سائل بارتفاع درجة حرارته. يمثل الجدول التالي الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة لبعض من المركبات:

يمثل الشكل التالي منحنيات تغيرات ضغط بخار بعض من السوائل بدلالة مقلوب درجة الحرارة:



نلاحظ من أجل السوائل (الماء، والكحول، والإثير) تغيرات بطيئة في الضغط من أجل درجات حرارة منخفضة نسبياً ولكن من أجل درجات حرارة عالية يزداد ضغط بخار السائل بشكل سريع كما موضح ذلك في الشكل (A) تنتهي هذه المنحنيات عند ضغط ودرجة حرارة حرجين فإذا تجاوزنا هذا المجال بشكل عام فإن المادة لا توجد إلا بحالتها الغازية.

لإيجاد العلاقة بين ΔH_{vap} , T نرسم خط بياني بين لغارتم تغيرات الضغط بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة فنحصل على خط مستقيم كما في الشكل (B) لمعادلة خطية من الشكل:
 $Y = b + mX$ حيث أن m هو الميل و b نقطة تقاطعه مع المحور العمودي وبالتالي من أجل معطياتنا نجد:

$$\ln P = b + m \left(\frac{1}{T} \right)$$

تتعلق قيمة m بقيمة ΔH_{vap} ووجد أنها تساوي: $m = \frac{-\Delta H_{vap}}{2.303R}$. تُمثل معادلة المستقيم السابقة

بمعادلة كلاوزيوس – كلايرون في حالة التوازن:

$$\log\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{-\Delta H_{vap}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ أو}$$

حيث: P_1 ضغط بخار السائل عند الدرجة T_1 . P_2 ضغط بخار السائل عند الدرجة T_2 .

تعتمد واحدة ΔH_{vap} على قيم ووحدات R . فإذا قدرنا R في الوحدات الدولية $R=8.314$

$J/mol.K$ فإن واحدة ΔH_{vap} تقدر بـ J/mol . وإذا قدرنا R بوحدة $R=1.99cal/mol.K$ فإن

واحدة ΔH_{vap} تقدر بـ cal/mol .

توضيح:

$$R = \frac{101325(P_a = Nm^{-2})22.4 \times 10^{-3} (m^3)}{1(mol) \times 273.15} = 8.314 \frac{N.m}{mol.K} = 8.314 J / mol.K$$

$$R = \frac{8.314}{4.184} = 1.987 cal / mol.K$$

أحسب حرارة تبخر CCl_4 مقدراً بوحدات KJ/mol إذا علمت أن ضغطه عند الدرجة 25°C يساوي 115mm.Hg وفي الدرجة 40°C يساوي 216 mmHg .

$$\log\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$P_1 = 115 \text{ m.m.Hg}$$

$$T_1 = 273 + 25 = 298 \text{ K}^\circ$$

$$P_2 = 216 \text{ m.m.Hg}$$

$$T_2 = 273 + 40 = 313 \text{ K}^\circ$$

$$R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\log\left(\frac{115}{216}\right) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 \times 8.31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{313}\right)$$

$$\log(0.532) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{19.1} (1.61 \times 10^{-4})$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = 3.25 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 32.5 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

مسألة:

إذا علمت أن ضغط بخار الكلوروفورم عند الدرجتين $313 K^0$, $293 K^0$

هما على التوالي 2.133×10^4 , $4.88 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$ فاحسب حرارة تبخره.

$$\log\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{-\Delta H_{vap}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log\left(\frac{2.133 \times 10^4}{4.88 \times 10^4}\right) = \frac{-\Delta H_{vap}}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{313}\right)$$

$$\Delta H_{vap} = 31.55 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

مسألة:

يبلغ ضغط بخار اليود الصلب 6333 Nm^{-2} عند الدرجة 373 K . ماذا يصبح الضغط عند الدرجة 298 K إذا علمت أن حرارة التبخر تساوي $6.197 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

$$\log\left(\frac{6333}{P_2}\right) = \frac{-6197}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\Rightarrow p_2 = 41.33 \text{ Nm}^{-2}$$

خواص المحاليل السائلة وتطبيقات قوانين راؤول

١. ضغط بخار المحلول:

دلت التجارب على أنه ينخفض ضغط بخار سائل عندما يحتوي على مادة منحلة ويتوقف هذا الانخفاض على كمية المادة المنحلة وقد سُرحت هذه الظاهرة كما يلي:

- نشوء ارتباطات داخلية بين المحل والمنحل.
 - تصبح جزيئات المحل عرضة للاصطدام بجزيئات المنحل أثناء عملية التبخر.
- وجد العالم راؤول أن ضغط بخار المحلول يتناسب طردياً مع الكسر الجزيئي للمحل في المحلول.

$$P = X \cdot P_o$$

حيث أن P ضغط بخار المحل فوق المحلول. P_o ضغط بخار المحل النقي. X الكسر الجزيئي

الوزني للمحل في المحلول.

مثال:

مزج 10g من CCl_4 مع 25g من البننتان C_5H_{12} أحسب الضغط الجزئي لكل منهما والضغط

الكلي إذا علمت أن ضغط رباعي كلور الكربون النقي 114.9 m.m.Hg وللبننتان النقي

520.5 m.m.Hg عند الدرجة $25C^\circ$.

$$n_{CCl_4} = \frac{10}{153.8} = 0.065 \text{ mol}$$

$$n_{C_5H_{12}} = \frac{25}{72.15} = 0.3465 \text{ mol}$$

$$P_{CCl_4} = \frac{0.065}{0.065 + 0.3465} \times 114.9 = 18.15 \text{ m.m.Hg}$$

$$P_{C_5H_{12}} = \frac{0.3465}{0.065 + 0.3465} \times 520.5 = 438.28 \text{ m.m.Hg}$$

$$P_{tot} = 18.15 + 438.28 = 456.43 \text{ m.m.Hg}$$

٢. حساب الوزن الجزئي للمادة المنحلة بواسطة الانخفاض النسبي لضغط بخار المحل:

لنجد أولاً العلاقة الرياضية المعبرة عن مقدار انخفاض ضغط بخار المحل ΔP بإضافة المادة المنحلة.

n_1 عدد مولات المحل، X_1 الكسر الجزيئي للمحل في المحلول.

n_2 عدد مولات المنحل، X_2 الكسر الجزيئي للمنحل في المحلول.

ومن قانون راؤول نجد قيمة ضغط بخار المحل $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$

مقدار الانخفاض $P_1^0 - P_1 = P_1^0 - P_1^0 X_1 \Leftarrow$

$$\Delta P = P_1^0 (1 - X_1)$$

ولكن قيمة $(1 - X_1)$ تساوي الكسر الجزيئي للمادة المنحلة

$$\Rightarrow \Delta P = P_1^0 \cdot X_2$$

بتعويض قيم X_2 بدلالة عدد المولات:

$$\Delta P = P_1^0 \times \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} = \frac{g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot M_2 + g_2 \cdot M_1}$$

مسألة:

أحسب مقدار انخفاض ضغط بخار المشبع لمحلول مائي من الغليسرين عند الدرجة $20C^0$ إذا

علمت بأن ضغط بخار المشبع للمحل النقي عند نفس الدرجة يساوي $17.353 m.m.Hg$ وأن

المحلول قد حُضر بحل $55.2 g$ من الغليسرين في $540 g$ من الماء. علماً بأن الوزن الجزيئي

للغليسرين يساوي 92؟

باستخدام العلاقة السابقة:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot M_2 + g_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta P = \frac{55.20 \times 18}{540 \times 92 + 55.20 \times 18} \times 17.353 \approx 0.3436 \text{ m.m.Hg}$$

طريقة ثانية:

نحسب عدد غرامات الغليسرين المنحلة في 1000 g من الماء:

$$\frac{55.2 \times 1000}{540} = 102.22 \text{ g}$$

$$\frac{102.22}{92} = 1.11$$

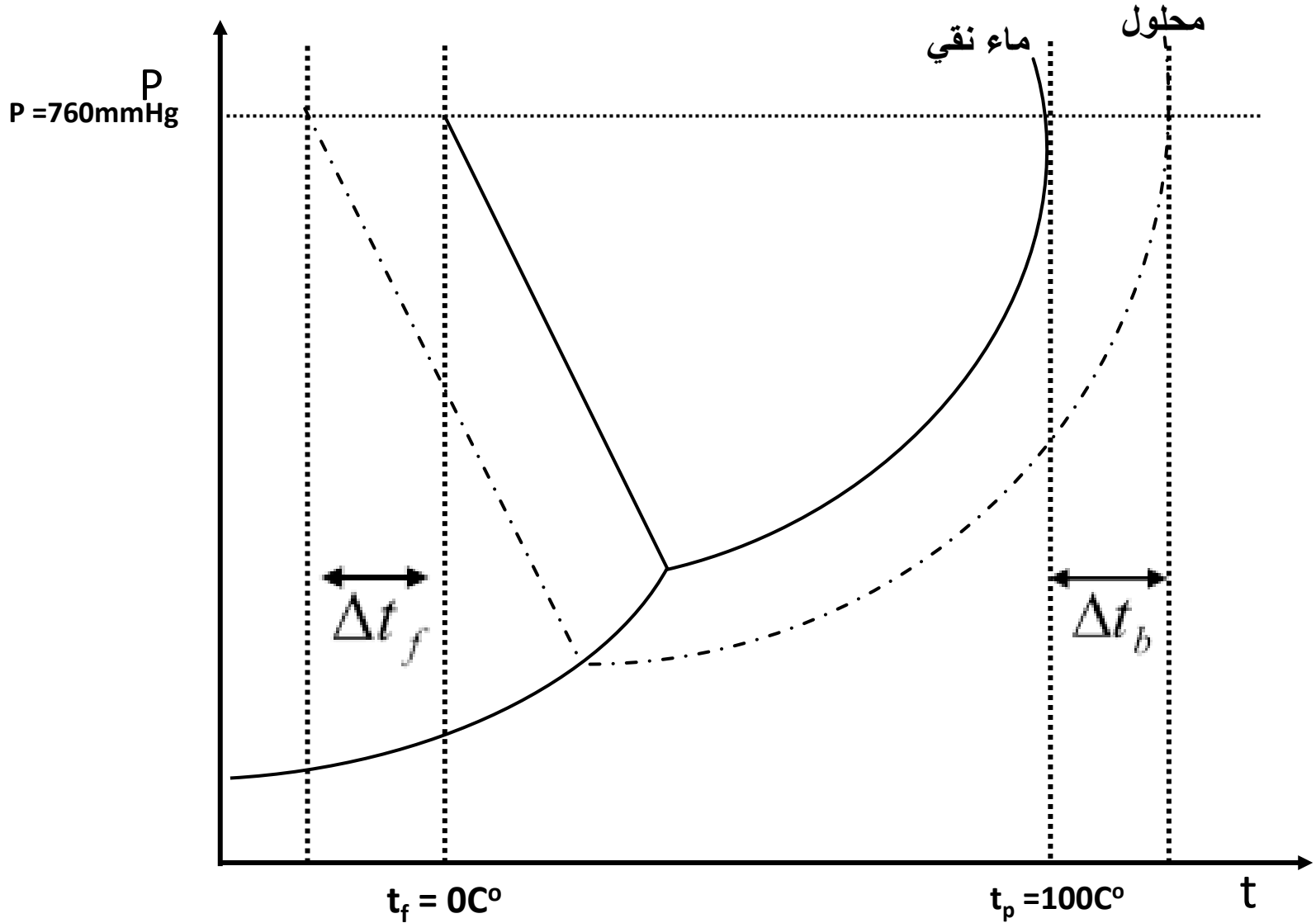
إذاً عدد مولات الغليسرين

$$X_2 = \frac{1.11}{1.11 + \frac{1000}{18}} = 0.0196$$

الكسر المولي للغليسرين

بالاعتماد على العلاقة: $\Delta P = P_1^0 \cdot X_2 \Rightarrow \Delta P = 17.353 \times 0.0196 \approx 0.3436 \text{ m.m.Hg}$

٣. انخفاض نقطة التجمد وارتفاع نقطة الغليان:



٣. انخفاض نقطة التجمد وارتفاع نقطة الغليان:

من الشكل نلاحظ انخفاض نقطة تجمد المحل النقي عند إذابة مادة غير كهربية في المحل وذلك بسبب انخفاض ضغط بخار المحل وبالتالي تنخفض درجة تجمد المحلول بمقدار يتناسب طردياً مع التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة وقد عبر العالم راؤول بعلاقته:

$$\Delta T_f = T_f^o - T_f = K_f m$$

$$\Delta T_b = T_b^o - T_b = K_b m$$

حيث أن ΔT_f انخفاض نقطة التجمد، T_f^o

درجة تجمد المحل النقي، T_f درجة تجمد المحلول، m التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة،

K_f ثابت انخفاض الجزيئي الوزني لدرجة التجمد. أي الانخفاض الناتج من حل جزيء غرامي

واحد من المادة المنحلة في 1000 g من المحل وهو ثابت مميز للمحل ويتعلق بخواصه وطبيعته.

وكذلك الأمر فإن درجة الغليان المحل سترتفع عند إذابة مادة غير كهربية في المحل وذلك

بسبب ارتفاع ضغط بخار المحل وبالتالي سترتفع درجة غليان المحلول بمقدار يتناسب طردياً مع

التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة وقد عبر العالم راؤول بعلاقته:

$$\Delta T_b = T_b^o - T_b = K_b m$$

حيث K_p ثابت ارتفاع الجزيئي الوزني لدرجة الغليان. أي الارتفاع الناتج من حل جزيء غرامي

واحد من المادة المنحلة في 1000 g من المحل وهو ثابت مميز للمحل ويتعلق بخواصه وطبيعته.

حساب الوزن الجزيئي للمادة المنحلة بواسطة انخفاض نقطة التجمد أو ارتفاع نقطة الغليان:

إذا كان المحلول ممدداً جداً أي أن $n_1 \gg n_2$

فإن علاقة الكسر الجزيئي للمادة لمنحلة تصبح بالشكل

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$X_2 = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1}} \Rightarrow X_2 = \frac{g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot M_2} \quad (1)$$

ولدينا سابقاً علاقة الكسر الجزيئي الوزني للمادة المنحلة عدد مولاتها m_2 في 1000 g من المحل:

$$X_2 = \frac{m_2}{\frac{10^3}{M_1} + m_2}$$

$$X_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{10^3} \quad (2)$$

بالمساواة بين علاقتي (1), (2) نجد:

$$\frac{M_1 \cdot g_2}{M_2 \cdot g_1} = \frac{M_1 \cdot m_2}{10^3}$$

$$\frac{g_2}{M_2 \cdot g_1} = \frac{m_2}{10^3} \Rightarrow m_2 = \frac{10^3 \cdot g_2}{M_2 \cdot g_1}$$

نعوض بقانون $\Delta T_f, \Delta T_p$ فنجد:

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{10^3 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2}$$

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{10^3 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2}$$

مسأله:

1- محلول سكري يحوي 8.55g من سكر القصب $C_{12}H_{22}O_4$ في 100g من الماء. أحسب مقدار

انخفاض تجمد المحل إذا علمت بأن ثابت انخفاض الجزئي الوزني لدرجة التجمد يساوي

$$.1.86 C^{\circ} / m$$

كل 100g محل يحتوي 8.55g سكر

كل 1000g محل يحتوي X g سكر

$$\Rightarrow X = \frac{1000 \times 8.55}{100} = 85.5g$$

$$m = \frac{85.5}{342} = 0.25 mol$$

$$\Rightarrow \Delta T_f = K_f . m = 1.86 \times 0.25 = 0.465 C^{\circ}$$

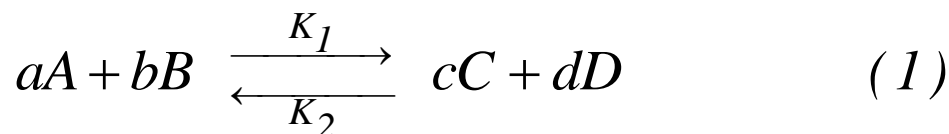
التوازن الكيميائي

Chemical equilibrium

التوازن الكيميائي

ثابت التوازن وقانون فعل الكتلة:

الكثير من التفاعلات الكيميائية تتوقف عند حدٍ معين مع بقاء كميات لا بأس بها من المواد المتفاعلة دون تفاعل. وهذا ما يشير لوجود علاقة ثابتة بين تراكيز المواد المتفاعلة والنواتجة عن التفاعل. وعندما يبلغ أي تفاعل هذه الحالة يُقال أنه متوازن عند درجة حرارة ثابتة. وببساطة يمكن أن نعبر عن التوازن الكيميائي بتساوي سرعتي تلاشي المواد المتفاعلة وسرعة تفاعل النواتج مشكلةً المواد المتفاعلة من جديد أي بتساوي سرعتي التفاعل المباشر والعكسي. فإذا فرضنا التفاعل التالي:



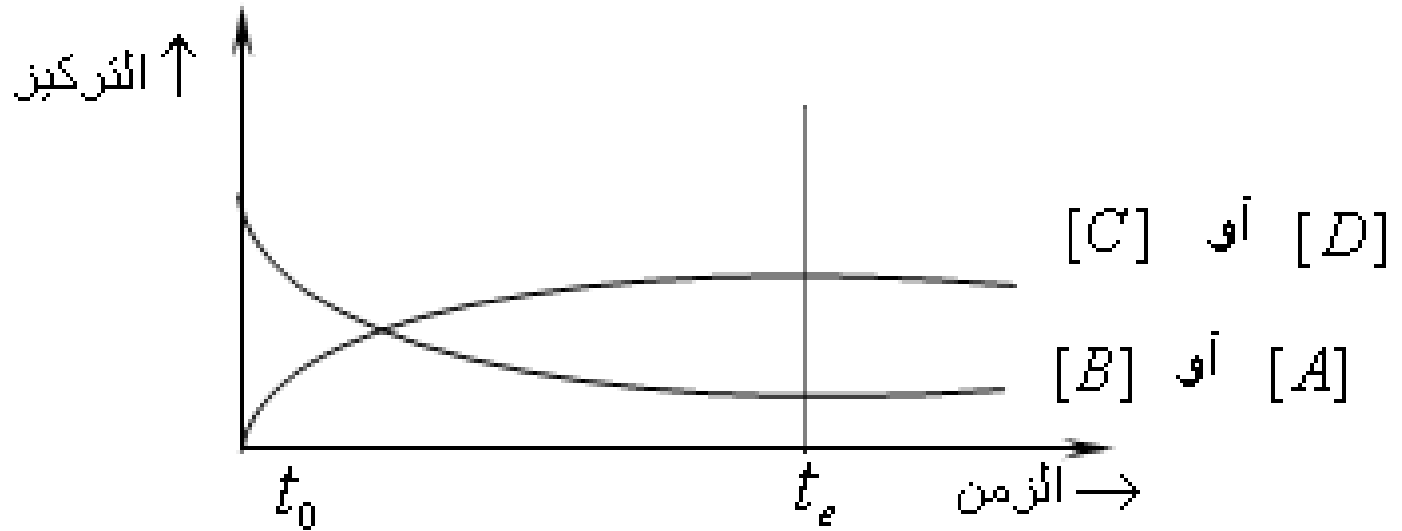
فإن ثابت سرعة التفاعل الأمامي يعطى بالعلاقة:

$$V_1 = k_1[A]^a.[B]^b \quad (2)$$

و ثابت سرعة التفاعل العكسي يعطى بالعلاقة:

$$V_2 = k_2[C]^c.[D]^d \quad (3)$$

حيث أن K_2, K_1 ثابتا سرعتي التفاعل المباشر والعكسي على الترتيب ويمثل هذا التفاعل بيانياً بدلالة " تغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عنه بدلالة الزمن ". كما في الشكل:



الشكل (1)

نلاحظ من الخط البياني عند اللحظة t_0 قبل بدأ التفاعل أن تركيز المواد المتفاعلة أعظمياً في حين أن تركيز المواد الناتجة عند نفس اللحظة تكون معدومة تماماً. عند مرور الزمن يُلاحظ تناقصاً في تركيز المواد المتفاعلة وتزايداً في تركيز المواد الناتجة عن التفاعل إلى اللحظة t_e يصبح تركيز كل من المواد الداخلة والناتجة عنه ثابتاً وتبلغ الجملة حالة التوازن

يمكن أن نستنتج قانون فعل الكتلة أو ثابت التوازن، بتساوي علاقتي السرعة (2), (3) عند التوازن $V_1 = V_2$.

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

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} = K_c \quad (4)$$

تُدعى نسبة $\frac{K_1}{K_2} = K_c$ بثابت التوازن الكيميائي. بحيث أن جميع التراكيز السابقة هي تراكيز

توازنية. إن قيمة كسر فعل الكتلة تعطي فكرة جيدة حول مدى حدوث وإتمام التفاعل:

1. إذا كان كسر فعل الكتلة مساوي إلى ثابت التوازن K_c فتكون الجملة في حالة توازن

مستتب.

2. إذا كان كسر فعل الكتلة أصغر من ثابت التوازن K_c في لحظة ما من التفاعل أي تركيز

المواد C, D أصغر مما هو عليه في حالة التوازن، يكون الطريق الوحيد هو سير التفاعل من

اليسار إلى اليمين أي تفاعل مباشر للوصول لحالة التوازن حسب مبدأ لوشاتليه.

3. إذا كان كسر فعل الكتلة أكبر من ثابت التوازن K_c في لحظة ما من التفاعل أي

تركيز المواد C, D أكبر مما هو عليه في حالة التوازن، يكون الطريق الوحيد هو سير

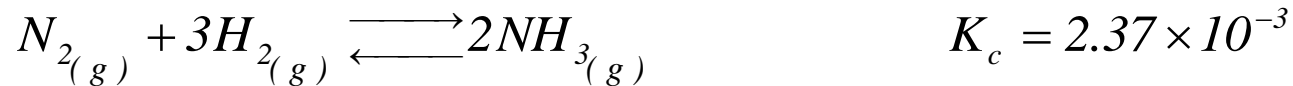
التفاعل من اليمين إلى اليسار أي تفاعل عكسي للوصول لحالة التوازن حسب مبدأ لوشاتليه.

4. عندما تكون قيمة ثابت التوازن $K_c < 1$ عند التوازن فهذا يعني أن تركيزاً واحداً على

الأقل من المواد (C) أو (D) صغيراً جداً، أي أن التفاعل يميل للاتجاه العكسي أكثر من

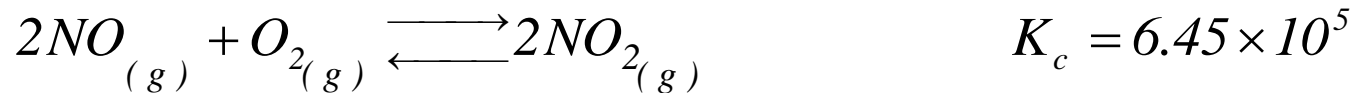
الأمامي.

مثال:



بالتالي عند التوازن تكون قيمة K_c أصغر بكثير من الواحد أي لا ينتج كمية وافرة من النشادر.

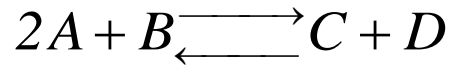
5. عندما تكون قيمة ثابت التوازن $K_c > 1$ عند التوازن فهذا يعني أن تركيزاً واحداً على الأقل من المواد C أو D كبيراً جداً، أي أن التفاعل من اليسار إلى اليمين حتى التمام تقريباً.
مثال:



فإن هذا التفاعل ينتج عنه تحولاً تاماً إلى أكسيد الآزوت NO_2 .

هل تتغير قيمة ثابت التوازن إذا مر التفاعل بعدة مراحل؟.

ليكن لدينا التفاعل التالي: (5)

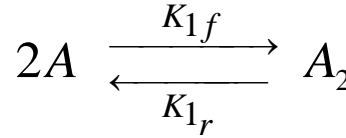


وتُعطي قيمة ثابت التوازن بهذه العلاقة: (6)

$$K_c = \frac{[C].[D]}{[A]^2.[B]}$$

إذا فرضنا أن التفاعل يمر بمرحلتين:

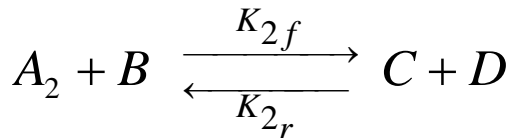
الأولى: (7)



وتكون قيمة ثابت التوازن لهذا التفاعل هي: (8)

$$K_1 = \frac{K_{1f}}{K_{1r}} = \frac{[A_2]}{[A]^2}$$

الثانية: (9)



$$K_2 = \frac{K_{2f}}{K_{2r}} = \frac{[C].[D]}{[A].[B]} \quad (10) \quad \text{وتكون قيمة ثابت التوازن لهذا التفاعل:}$$

$$[A_2] = K_1[A]^2 \quad \text{من العلاقة (8) يمكن أن نجد قيمة } [A_2]:$$

نعوض بالعلاقة (10) نجد:

$$K_2 = \frac{[C].[D]}{K_1.[A]^2.[B]}$$

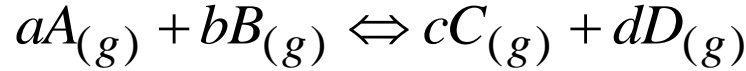
$$\Rightarrow K_2 \times K_1 = \frac{[C].[D]}{[A]^2.[B]}$$

$$\Rightarrow K = \frac{[C].[D]}{[A]^2.[B]} \quad (11)$$

بمقارنة العلاقتين (6) و (11) أنهما متساويتين وهذا يدل على أن قيمة ثابت التوازن لا يتغير مهما تعددت مراحل التفاعل.

التوازن الكيميائي في التفاعلات الغازية:

يُستعاض عن التراكيز المولية للمواد الغازية المشاركة في التفاعل بضغوطها الجزئية . فمثلاً من أجل التفاعل الغازي العام:



تعطى علاقة ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية: (12)

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

العلاقة التي تربط بين تركيز المادة الغازية وضغطها الجزئي من أجل المادة A:

$$PV = n \cdot RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} \cdot RT = [A] \cdot RT$$

وبالمثل نجد الضغوط الجزئية للمادة C و D نعوض هذه القيم بالعلاقة (1) فنجد:

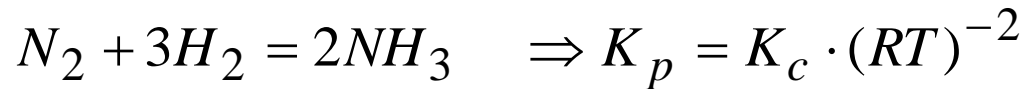
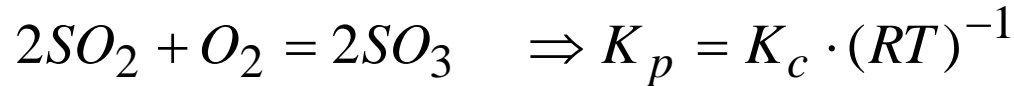
$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d \cdot (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b \cdot (RT)^{a+b}}$$

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

$$\Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^m \quad (13)$$

حيث تمثل m الفرق بين عدد أمثال ستكيومترية للمواد الخارجة وعدد الأمثال ستكيومترية للمواد الداخلة في التفاعل.

مثال:

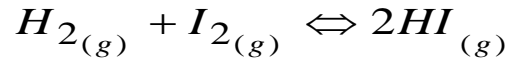


العوامل المؤثرة على التوازن الكيميائي في التفاعلات الغازية:

العوامل المؤثرة على التوازن الكيميائي في التفاعلات الغازية:

- مبدأ لوشاتلييه في تأثير تغير الضغط في التفاعلات الغازية على التوازن الكيميائي:
وجد من أجل قانون بويل أن التغير في الضغط يرافقه تغير في الحجم وبالتالي لتغير في التركيز، فإذا جرى التفاعل الغازي في حجم مغلق يمكن أن نميز حالتين:

✓ تفاعلات غازية لا يرافقها تغيراً في الحجم:



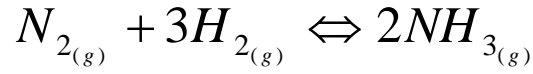
$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

بما أن التركيز يساوي إلى حاصل قسمة عدد الجزيئات n على حجم الوعاء V
فنجد:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{I_2}}{V}\right)} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \times n_{I_2}} \quad (14)$$

نستنتج مما سبق بأن عامل الحجم V يُحذف من علاقة ثابت التوازن يقود ذلك إلى أن تغيير حجم الوعاء في هذه الحالة لا يغير أبداً من عدد جزيئات كل نوع. وهكذا إن تغيير الضغط أو الحجم لا يؤثر على ثابت التوازن إذا كان التفاعل لا يرافقه تغيراً في الحجم.

٧ تفاعلات غازية يرافقها تغيراً في الحجم:



$$K_c = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} \times V^2 \quad (15)$$

ففي هذه الحالة نجد أن ثابت التوازن K_c يتعلق بحجم الوعاء V .

- تأثير الوسيط على موضع التوازن: لا يسبب الوسيط تأثيراً على موضع التوازن، فحسب مفهوم حركية التفاعلات الكيميائية إن الوسيط سوف يزيد من سرعة التفاعل الأمامي والعكسي بأن واحد ونتيجة لذلك لن يتأثر توازن الجملة بالوسيط إنما يمكن أن يصل إلى موضع التوازن بسرعة أكبر أو أقل حسب نوع الوسيط، إذاً قيم K_c أو K_p لن تتغير.

● تأثير درجة الحرارة: تتغير قيم K_c أو K_p بتغير درجة الحرارة وهذا التغيير لا يشبه

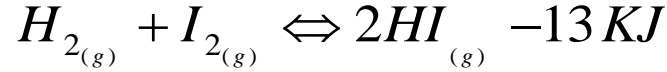
تأثير تغير الحجم أو التركيز فوجدنا أن بتغيرهما سيؤدي لانزياح التوازن نحو الجهة التي

تخفف من هذا التأثير ليعود التوازن لقيمته عند درجة الحرارة الموافقة له. ولكن تأثير درجة

الحرارة يؤدي لتغيير قيمة K_c أو K_p كلياً.

يمكن أن نميز حالتين، من أجل تفاعلات ماصة للحرارة وتفاعلات ناشرة لها.

✓ من أجل التفاعلات الناشئة للحرارة:



إذا رفعتنا درجة حرارة المزيج المتوازن سيؤدي حسب مبدأ لوشاتليه لانزياح التوازن

نحو الجهة الماصة للحرارة أي نحو اليسار (تناقص تركيز HI وازدياد تركيز H_2 و I_2

) وهذا يعني تناقص قيمة هذا التوازن. أي أن قيمة ثابت التوازن تتناقص بارتفاع درجة

الحرارة لأجل التفاعلات الناشئة للحرارة.

✓ من أجل التفاعلات الماصة للحرارة:



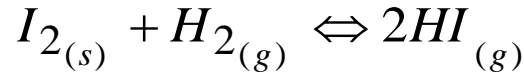
إن زيادة درجة الحرارة في هذه الحالة يحدث العكس أي تزداد قيمة ثابت التوازن

بارتفاع درجة الحرارة.

التوازنات الكيميائية الغير متجانسة:

تحتوي هذه التوازنات على أكثر من طور مثل غاز - صلب، سائل - صلب وسوف نناقش حالة توازن صلب - غاز.

تفاعل اليود مع الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة حيث يكون اليود صلباً:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا التفاعل الغير متجانس نجد:

$$K'_c = \frac{[HI_{(g)}]}{[I_{2(s)}] \cdot [H_{2(g)}]}$$

وبما أن تركيز المادة الصلبة يتعلق بالكثافة والوزن الجزيئي وكلاهما ثابتان وبالتالي تركيز اليود قيمته ثابتة إذاً بشكل عام يكون تركيز المادة الصلبة قيمة ثابتة وبالتالي:

$$K_c = K'_c [I_{2(s)}] = \frac{[HI_{(g)}]^2}{[H_{2(g)}]} \quad (16)$$

وبالمثل يكون تركيز المادة الصلبة والسائلة في الطور الغازي مساوياً لعدد ثابت وبالتالي يمكن حذفه من قانون فعل الكتلة.

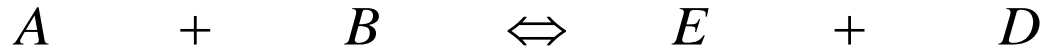
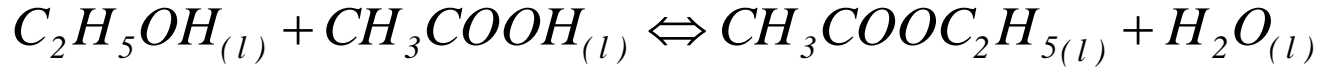
مثال: $2Hg_{(l)} + O_{2(g)} = 2HgO_{(s)}$ وبالتالي قانون فعل الكتلة:

$$K_c = \frac{1}{[O_2]} \quad (17)$$

التوازن الكيميائي في المحاليل:

إذا كانت السوائل المتفاعلة والناجمة عنه في حالة توازن فإن ضغوط أبخرة المواد الداخلة والناجمة تكون أيضاً في حالة توازن وبالتالي يمكن أن نعين ثابت التوازن الذي يصف تفاعل هذه السوائل بدلالة ضغوطها الجزئية K_p .

ففي حالة تفاعل الأستره التالي في الدرجة العادية من الحرارة:



ويكون ثابت التوازن لهذا التفاعل بدلالة ضغوط الجزئية:

$$K_p = \frac{P_{CH_3COOC_2H_5} \cdot P_{H_2O}}{P_{C_2H_5OH} \cdot P_{CH_3COOH}} = \frac{P_E \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \quad (18)$$

وبدلالة المولية عندما تكون المحاليل المتفاعلة ممددة جداً تجري في أواسط مائية يكون ضغط بخار كل مكون منحل متناسب تقريباً مع موليته حسب قانون هنري بالنسبة للمكونات المنحلة عند درجة حرارة ثابتة مثل:

$$P_B \equiv K'_B \cdot [B] \quad (19)$$

حيث أن K' ثابت يتعلق بالمادة المنحلة عند درجة حرارة ثابتة. أما بالنسبة للمذيب وهو الماء فإنه يخضع لقانون راؤول:

$$P_D = P_{tot} \cdot X_D \quad (20)$$

أي أن P_D الضغط الجزئي للمادة المذيبة وهي الماء في تفاعل الأستر ه، وأن P_{tot} الضغط الكلي للمحلول، وأن X_D الكسر الجزيئي للمادة المذيبة في المحلول وعادة تساوي الواحد تقريباً لأن المحلول شديد التمديد. وهكذا تصبح المعادلة 18 على الشكل التالي:

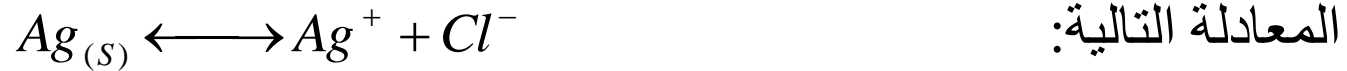
$$K_p = \frac{K'_E [E] \cdot P_{tot} X_D}{K'_A \cdot [A] \cdot K'_B [B]} \quad (21)$$

$$\frac{[E] \cdot X_D}{[A] \cdot [B]} = K_p \times \frac{K'_A \cdot K'_B}{K'_E \cdot P_{tot}} = K_c \quad (22) \quad \text{أو}$$

حيث يُمثل K_c ثابت التوازن بدلالة التراكيز المولية، وحيث أن X_D الكسر الجزيئي للماء (مذيب) مساوياً للواحد تقريباً (محلول ممدد جداً) لذلك تصبح المعادلة 22 على الشكل التالي:

$$K_c = \frac{[E]}{[A] \cdot [B]} \quad (23)$$

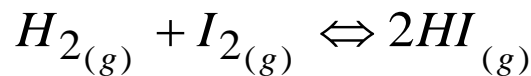
عندما تكون المواد المتفاعلة أو الناتجة عنه سائلاً نقياً بطور منفصل أو مادة صلبة كما في



$$K_c = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad \text{يكون شرط التوازن بالشكل:}$$

مسائل عامة:

1. يساوي ثابت التوازن لتفاعل اليود مع الهيدروجين عند الدرجة 440 مئوية، $K_c=49.5$:



لو أدخلنا في وعاء تفاعل سعته 10 لتر، 0.2 مول من غاز الهيدروجين و 0.2 مول من غاز اليود وجرى التفاعل عند الدرجة 440 مئوية المطلوب حساب تركيز كل مادة عند التوازن.

من معادلة التفاعل نلاحظ أن غياب مول من الهيدروجين يرافقه غياب مول من اليود وينتج عن ذلك تشكل مول من يود الهيدروجين.

عدد المولات البدائية	0.2	0.2	0
التركيز البدائي = عدد المولات / الحجم	0.02	0.02	0
عدد المولات المتفاعلة والنتيجة عن التفاعل	X	X	2X
التركيز عند التوازن	0.02-X	0.02-X	2X

بالتالي يكون قانون فعل الكتلة:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{2X}{(0.02 - X)^2}$$

$$\Rightarrow X = 0.0156$$

إذاً تعطى التراكيز التوازنية كما يلي:

$$[H_2] = 0.02 - 0.0156 = 0.0044 M$$

$$[I_2] = 0.02 - 0.0156 = 0.0044 M$$

$$[HI] = 0.0156 \times 2 = 0.0312 M$$