

الثيرموديناميكا (الديناميكا الحرارية) والإتزان الكيميائي

Thermodynamics and Chemical Equilibrium

رأينا في فصل الثيرموديناميك أنه توجد علاقة بين التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° للتفاعل وموقع الإتزان. إن الإتجاه الذي يتقدم به تفاعل نحو الإتزان يتعين بموقع النظام بالنسبة الى الحد الأدنى للطاقة الحرة. فالتفاعل يتقدم تلقائياً فقط في الإتجاه الذي يؤدي الى نقص في الطاقة الحرة - أي عندما تكون ΔG سالبة.

تكمن أهمية هذا النوع من الحسابات في أن قيمة ΔG° للتفاعل تحدد موقع الإتزان أو بمعنى آخر تحدد عدد مولات التفاعل والنواتج التي تكون موجودة عندما تصل المنظومة الكيميائية لحالة الإتزان. كل هذه الأمور يمكن جمعها كميأ في المعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

أو باستعمال اللوغاريتم الشائع (العشري) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \log Q$$

ويمثل الرمز Q رائز التفاعل أو حاصل التفاعل، وهو تعبير فعل الكتلة للتفاعل. وفي حالة الغازات فإن Q تكتب باستعمال الضغوط الجزئية، أما في التفاعلات التي تحدث في المحاليل فتستعمل التركيزات المولارية⁽¹⁾. حيث أن :

$$\Delta G^\circ = \left(\Delta G_f^\circ \right)_{\text{Products}} - \left(\Delta G_f^\circ \right)_{\text{Reactants}}$$

(1) لجعل المعادلة $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ مناسبة تماماً يجب استعمال "الضغوط الفعالة" أو "التركيزات الفعالة" في Q . وتسمى هذه بالفعاليات **activities**. ولحسن الحظ، فإن استعمال الضغوط الحقيقية والتركيزات يؤدي الى أخطاء بسيطة عند الضغوط المنخفضة في التفاعلات الغازية، وعند التركيزات المنخفضة في المحاليل.

الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وعند الإتزان فإن :

$$(\Delta G = 0, Q = K)$$

وبالتالي فإن المعادلة :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

تؤول عند الإتزان الى :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

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

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

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K$$

ويسمى K بثابت الإتزان الثيرموديناميكي وقد يكون معبراً عنه بالتراكيز المولارية فيصبح القانون :

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

وقد يكون معبراً عنه بالضغط الجزئية كما في حالة الغازات :

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

مثال (١٠٩)

لديك التفاعل التالي : $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

وبتطبيق المعادلة

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

فإن :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)$$

وعند الإتزان يكون للنواتج والمواد المتفاعلة نفس الطاقة الحرة أي ($\Delta G = 0$) وبذلك تصبح المعادلة السابقة :

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right) \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)$$

وعند الإتزان لهذا التفاعل فإن :

$$\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right) = K_p$$

وبالتالي فإن :

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

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K_p$$

والمعادلة $\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$ تطبق على جميع التفاعلات التي تتضمن غازات. أما للتفاعلات في المحاليل فإن :

الفصل السادس: الإتزان الكيميائي

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K_C$$

وتسمى K المحسوبة باستعمال المعادلتين :

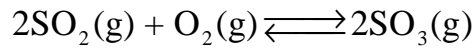
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

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

تسمى أحياناً بثابت الإتزان التيرموديناميكي.

مثال (١١٠)

احسب ثابت الإتزان التيرموديناميكي (الديناميكي الحراري) (K_p) للتفاعل :



عند درجة حرارة 25°C ، علماً بأن ($\Delta G^\circ = - 140 \text{ kJ}$)

الحل

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

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

$$\ln K_p = \frac{- (- 140 \times 10^3 \text{ J})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$\ln K_p = 56.5$$

$$K_p = 3 \times 10^{24}$$

وتخبرنا قيمة K لهذا التفاعل أن موقع الإتزان في النظام يجب أن يتجه بعيداً في اتجاه تكوين SO_3 ، وأنه عند درجة حرارة الغرفة يتفاعل SO_2 مع الأوكسجين تفاعلاً تاماً تقريباً لتكوين SO_3 . والتفاعل بطيء للغاية، ولكن في وجود عامل محفز، يصبح خطوة هامة في التحضير الصناعي لحمض الكبريتيك H_2SO_4 .

ونفس التفاعل يحدث في أنبوب العادم للسيارة المجهزة بمحول محفز converter catalytic ولكن حامض الكبريتيك المنتج في هذه الحالة يمثل مشكلة صحية.

مثال (١١١)

لديك التفاعل التالي : $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

فإذا علمت أن : $(\Delta H_{298}^{\circ} = - 56.9 \text{ kJ}, \Delta S_{298}^{\circ} = - 175 \text{ JK}^{-1})$ فاحسب قيمة K_p عند درجة $100^{\circ}C$ ؟

الحل

تعلمنا من فصل التيرموديناميك أن :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

ولكن هذا القانون فقط عند درجة حرارة $25^{\circ}C$.

ولكن عند درجات حرارة غير $25^{\circ}C$ (298 K) فإن القانون يصبح :

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

والذي يحدث أن ΔH , ΔS يتغيران قليلاً فقط بتغير درجة الحرارة، لذلك ولأغراض العديد من الحسابات نستطيع أن نفترض عدم الاعتماد على درجة الحرارة ونكتب :

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

لذلك فإنه عند درجة حرارة $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373 K) :

$$\Delta G_{373} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G_{373} = (-56900\text{ J}) - (373\text{ K})(-175\text{ JK}^{-1})$$

$$\Delta G_{373} = +8380\text{ J}$$

وبالتالي فإن قيمة K_p :

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

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

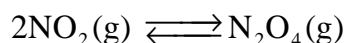
$$\ln K_p = \frac{-(+8380\text{ J})}{(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (373\text{ K})}$$

$$\ln K_p = -2.70$$

$$K_p = 6.7 \times 10^{-2}$$

مثال (١١٢)

عند درجة حرارة $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ وجد أن $K_p = 713$ للتفاعل التالي :



فما هي قيمة (ΔG°) لهذا التفاعل بوحدة الكيلوجول؟

الحل

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

$$\Delta G^{\circ} = -(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (298\text{ K}) \ln (713)$$

$$\Delta G^{\circ} = -4870\text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -4.870\text{ kJ}$$

مثال (١١٣)

احسب (ΔG°) عند كل درجة حرارة للتفاعل التالي :



الحل

التفاعل الأول :



لحساب قيمة (ΔG°) نتبع العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = - (8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K}) \times (\ln 1 \times 10^{-37})$$

$$\Delta G^\circ = + 2.11 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = + 211 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة $25^\circ C$ بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك الى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة.

التفاعل الثاني :



لحساب قيمة (ΔG°) نتبع العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = - (8.314 \text{ J/K.mol}) \times (1273 \text{ K}) \times (\ln 4.2 \times 10^{-5})$$

$$\Delta G^\circ = + 1.067 \times 10^5 \text{ J}$$

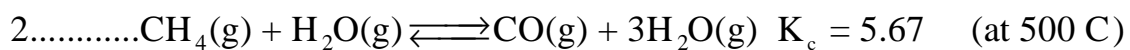
$$\Delta G^\circ = + 106.7 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق لا يحدث (غير تلقائي) عند درجة الحرارة 1000°C بسبب أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب. لذلك لا يمكن لجزيئات غاز الكلور أن تتفكك إلى ذرات غاز الكلور عند هذه الدرجة.

وبالمقارنة بين قيمتي التغير في الطاقة الحرة عند درجتَي الحرارة نلاحظ أنه عند درجة الحرارة الأعلى (1000°C) فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG°) أكثر سالبية (أقل) من قيمة الطاقة الحرة عند درجة الحرارة الأقل (25°C)

مثال (١١٤)

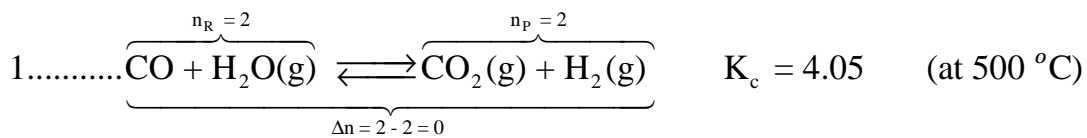
لديك التفاعلات المتزنان التاليان :



أوجد قيمة K_p عند نفس درجة الحرارة لكل تفاعل:

الحل

المعادلة الأولى :

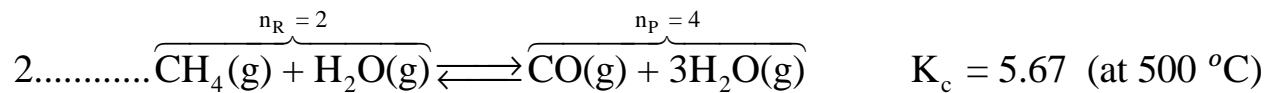


لحساب K_p نتبع العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^0$$

$$K_p = K_c = 4.05$$

المعادلة الثانية :



حساب K_p :

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

$$K_p = 5.67 (0.082 \times 773)^2$$

$$K_p = 2.3 \times 10^4$$