

### 3- Chemical Equilibrium

يتحدث هذا الفصل عن التفاعلات الكيميائية المتوازنة و التي فيها تتساوى سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي ( $Rate_{1,F} = Rate_{2,B,R}$ )، حيث عند الاتزان لا تتغير تراكيز المتفاعلات والنواتج مع الزمن ولا يشترط تساويهما، وكما لا يمكن لياً منهما الوصول الى التغير الكامل. ففي بعض الحالات قد يكون تركيز النواتج في المزيج أكثر بكثير من المتفاعلات ( $k_{eq} \gg 1$ )، و يمكن القول أن التفاعل قد وصل إلى الاكتمال عندما ( $k_{eq} > 1 \times 10^{10}$ ). بالمقابل في كثير من الحالات التي فيها عملياً قد نحصل على تراكيز عالية لكل من المتفاعلات والنواتج الموجودة في مزيج التوازن، أما عندما يكون ( $k_{eq} \ll 1$ ) فهذا يعني أن الاتزان يكون باتجاه المواد المتفاعلة، و يمكن القول أن التفاعل لا يمكن أن يحصل عندما ( $k_{eq} < 1 \times 10^{-10}$ ) وكما موضح بالشكل (3-1).

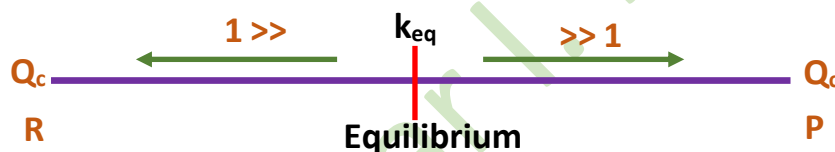


Figure 3:1: Showing the direction of equilibrium, where  $\gg 1$  will be towards the products, and  $\ll 1$  will be towards the reactants.

#### 3-1 Types of Chemical equilibria

##### 3-1-A Homogenous equilibria

وهي الإتزان التي تحدث بين المواد ذوات الطور الواحد، على سبيل المثال الطور الغازي أو السائل أو الصلب.

##### 3-1-B Heterogenous equilibria

وهي الإتزان التي تحدث بين المواد التي لها أطوار مختلفة، على سبيل المثال الاتزان الذي يحصل بين الطور الغازي والطور السائل أو السائل والطور الصلب أو الطور الغازي والصلب أو السوائل غير الممتزجة.

### 3-3 The equilibrium constant

يعبر دائماً عن ثابت التفاعل بدلالة التراكيز. ورسمياً يجب معرفة معامل الفعالية والذي يرمز له بالرمز  $f$  مضروباً بالتركيز المولاري والذي يرمز له بالرمز  $c$ ، ومن حاصل الضرب نحصل على الكتلة الفعالة (Active mass) والتي يرمز لها بالرمز  $a$ ، وحسب المعادلة التالية:

$$a = c f \quad (3-1)$$

للمحاليل المخففة فإن  $f = 1$ ، عليه تصبح المعادلة (3-1) بالشكل التالي:

$$a = c \quad (3-2)$$

وعلى سبيل المثال التفاعل التالي:



كل من الحروف الصغيرة  $a, b, c$  &  $d$  يعبر عن عدد المولات المواد المتفاعلة والنتيجة على التوالي، و من خلالها يمكن موازنة المعادلة الكيميائية، أما  $A, B, C$  &  $D$ ، فيعبر عن تراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة، والتي ترسم داخل أقواس التي تعبر عن تركيز مادة معينة.

أما  $k_1$  و  $k_2$ ، فتمثل ثابت سرعة التفاعل الأمامي (Forward) والعكسي (Backward) على التوالي، في المعادلة المتوازنة. ولإيجاد ثابت التوازن  $k_{eq}$  يمكن من خلال المعادلة التالية:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = k_c \quad (\text{At Equilibrium}) \quad (3-3)$$

حيث  $k_c$ ، تمثل ثابت سرعة التفاعل (الاتزان) بدلالة التراكيز. وباستخدام قانون فعل الكتلة يمكن إعادة كتابة المعادلة (3-3) بدلالة الفعالية وبالشكل التالي:

$$k_a = \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b} \quad (3-4)$$

تمثل  $k_a$ ، ثابت الاتزان بدلالة الكتلة الفعالة.

ملاحظة: تطبق المعادلة (3-4)، في حالة المحاليل المخففة حيث  $f = 1$ .

عند التوازن وعندما تكون المواد المتفاعلة والنتيجة في الحالة الصلبة فإن  $a = 1$ .

أما في حالة التفاعلات الغازية، فمن الأفضل التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي عند الدرجة الحرارية المعينة وبالتالي تصبح المعادلة (3-4) بالشكل التالي:

$$k_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (3-5)$$

تمثل  $k_p$ ، ثابت الاتزان بدلالة الضغط الجزئي.

وكذلك يمكن التعبير عن ثابت التوازن من خلال الكسور المولية وحسب المعادلة التالية:

$$k_x = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} \quad (3-6)$$

### 3-4 The relation between equilibrium constants

#### 3-4-1 The relation between $k_c$ and $k_p$

For Ideal gas where  $pV = nRT$  (1<sup>st</sup>-SEM\_Chpt\_1)

وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل على

$$p = \frac{n}{V} RT \quad (3-7)$$

$\frac{n}{V}$ , Represents the molar concentration, So eq (3 – 7) will be as follows

$$p = cRT \quad (3-8)$$

نعوض عن قيمة الضغط الجزئي من المعادلة (3-8)، بالمعادلة (3-5)، فنحصل على المعادلة التالية:

$$k_p = \frac{c_C^c (RT)^c c_D^d (RT)^d}{c_A^a (RT)^a c_B^b (RT)^b} \quad (3-9)$$

$$k_p = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad (3-10)$$

$$k_p = k_c RT^{\Delta n} \quad (3-11)$$

**Example 1:** Calculate  $k_p$  for the following reaction at 123 °C where  $k_c$  is  $3.5 \times 10^{-3}$ .



**Solution:**  $k_c = 3.5 \times 10^{-3}$ ,  $T = 123 \text{ °C} + 273 = 396 \text{ K}$  &  $R = 0.082 \text{ atm L/mol K}$

$$k_p = k_c RT^{\Delta n} \quad (3-11)$$

$$\Delta n = \sum [\text{Products}] - \sum [\text{Reactants}]$$

$$\Delta n = \sum [1 + 1] - \sum [3 + 1] = -2$$

$$k_p = 3.5 \times 10^{-3} [(0.082 \text{ atm L/mol K}) 396\text{K}]^{-2}$$

$$k_p = 3.5 \times 10^{-3} (32.472)^{-2} = 3.314 \times 10^{-6}$$

**Homework 1:** Calculate  $k_c$  for the following reaction at 27 °C where  $k_p$  is  $3.44 \times 10^{-4}$ .

### 3-4-2 The relation between $k_x$ and $k_p$

$$p_i = \chi_i p_{\text{Total}} \quad (\text{Dalton's law})$$

بالتعويض عن قيمة الضغط الجزئي من معادلة دالتون في المعادلة (3-5)، نحصل على المعادلة التالية:

$$k_p = \frac{\chi_C^c p_T^c \chi_D^d p_T^d}{\chi_A^a p_T^a \chi_B^b p_T^b} \quad (3-12)$$

$$k_p = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} (p_T)^{(c+d)-(a+b)} \quad (3-13)$$

$$k_p = k_\chi p_T^{\Delta n} \quad (3-14)$$

**ملاحظة:** عندما تكون عدد مولات المواد المتفاعلة مساوي إلى عدد مولات المواد الناتجة فإن  $\Delta n = \text{zero}$  وبالتالي تكتب المعادلة (3-14)، بالشكل:

$$k_p = k_\chi = k_c \quad (3-15)$$

### 3-5 Determination of equilibrium constant for gas's reactions

#### 3-5-1 Reactions which involve no change in the number of moles

**Notice:** This type of reaction where  $\Delta n = 0$ , and  $\Delta V = 0$ , ( $k_p = k_c = k_\chi$ ).

لنفترض لدينا التفاعل التالي:



الآن لنفترض أنّ لدينا (a) مول من  $H_2$  يتفاعل مع (b) مول من  $I_2$  في وعاء ذو حجم  $V$ ، عنئذٍ فإنّ عدد مولات HI المتكونه هي  $2X$  عند الاتزان فإنّ التفاعل يكتب بالشكل التالي:



	$\frac{a}{V}$	$\frac{b}{V}$	$0$	
Initial conc.				at $t = 0$

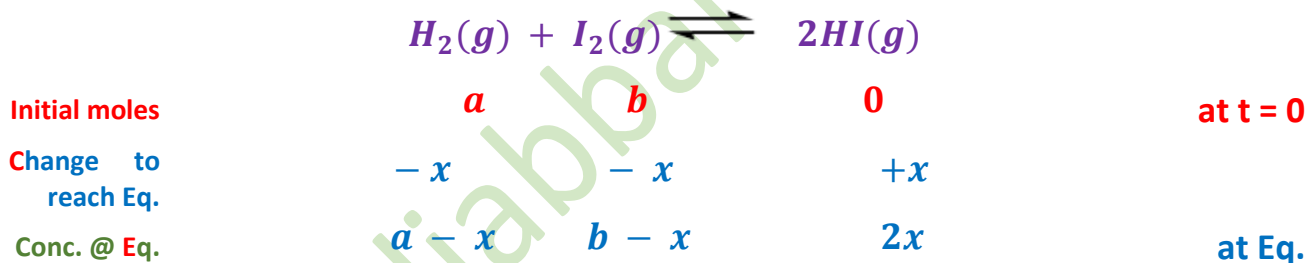
$$\text{Conc. @ Eq.} \quad \frac{a-x}{V} \quad \frac{b-x}{V} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{2x}{V} \quad \text{at Eq.}$$

$$k_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} C_{I_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)}$$

$$k_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \quad (3-16)$$

نلاحظ هنا أنَّ الحجم لا يظهر بالمعادلة وذلك لان عدد المولات للمواد المتفاعلة والنتيجة متساوي أي إنه ليس هنالك تأثير للحجم والضغط أيضاً على قيمة ثابت الإتزان.

يمكن التعبير عن ثابت الإتزان بدلالة الضغط الجزئي للمواد المتفاعلة والنتيجة باستخدام (ICE method):



$$n_{\text{total}} = 2x + [(a-x) + (b-x)] = \underline{a+b}$$

$$k_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} p_{I_2}}$$

$$p_i = \chi_i p_{\text{Total}} \text{ (Dalton's law)}$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{Total}}}$$

$$p_{H_2} = \frac{a-x}{a+b} p_{\text{Total}}$$

$$p_{I_2} = \frac{b-x}{a+b} p_{Total}$$

$$p_{HI} = \frac{2x}{a+b} p_{Total}$$

$$k_p = \frac{\left(\frac{2x}{a+b} p_T\right)^2}{\left(\frac{a-x}{a+b} p_T\right) \left(\frac{b-x}{a+b} p_T\right)} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$k_p = k_c$$

(3-17)

### 3-5-2 Reactions which involve the change in the number of moles

**Notice:** This type of reaction where  $\Delta n \neq 0$ , and  $\Delta V \neq 0$ , ( $k_p \neq k_c \neq k_x$ )

#### 3-5-2-1 Increase in the number of moles

يمكن معرفة كيفية حساب  $k_p$ ، من خلال تفكك الغاز وكما في المثال التالي:



Initial moles	$n$	$0$	$0$	at $t = 0$
Change to reach Eq.	$-n\alpha$	$+n\alpha$	$+n\alpha$	
Conc. @ Eq.	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$	at Eq.

حيث  $\alpha$ ، تمثل درجة التفكك (Degree of dissociation)

يمكن إيجاد درجة التفكك  $\alpha$  من خلال المعادلة التالية:

$$\alpha = \frac{(n - n_{eq})}{n} \quad (3-18)$$

حيث  $n$  تمثل عدد مولات المادة قبل التفكك، أما  $n_{eq}$  فتمثل عدد المولات عند التوازن.

( $0 < \alpha < 1$ )، فتمثل جزء المادة المتبقي غير المتفكك. وللتفكك الجزئي فإن ( $0 < \alpha < 1$ )

$$k_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$$

$$p_i = \chi_i p_{\text{Total}} \text{ (Dalton's law)}$$

$$n_{\text{total}} = n\alpha + n\alpha + n(1 - \alpha) = 2n\alpha + n - n\alpha = n(1 + \alpha)$$

$$p_{\text{PCl}_3} = \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} p_T$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} p_T$$

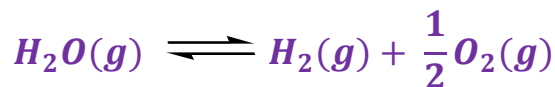
$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} p_T$$

$$k_p = \frac{\frac{\alpha}{(1 + \alpha)} p_T \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} p_T}{\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} p_T} = \frac{\alpha^2 p_T}{(1 + \alpha)(1 + \alpha)} \frac{(1 + \alpha)}{(1 - \alpha)}$$

$$k_p = \frac{\alpha^2 p_T}{(1 - \alpha)^2}$$

(3-19)

**Homework 2:** What is the degree of dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$  at 2300 K when the reaction is allowed to come to equilibrium at a total pressure of 1.00 bar?



Initial moles

 $n$ 

0

0

at  $t = 0$ 

Change to reach Eq.

Conc. @ Eq.

at Eq.

*The End Of 1<sup>st</sup> Lecture*