

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).

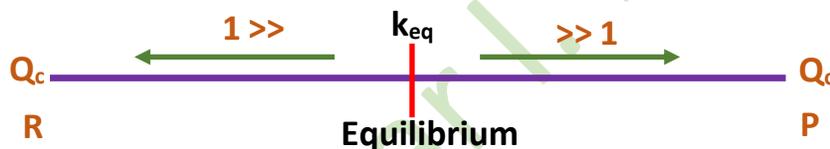


Figure 3:1: Showing the direction of equilibrium, where $\gg 1$ will be towards the products, and $\ll 1$ will be towards the reactants.

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 $pV = nRT$ (1st-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 3.5×10^{-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 3.44×10^{-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

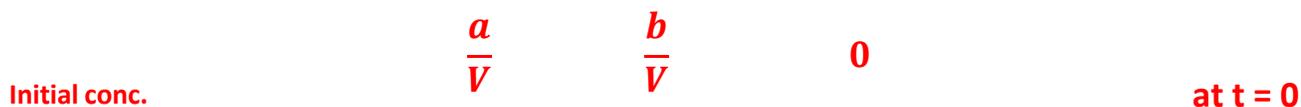
3-5-1 Reactions which involve no change in the number of moles

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:



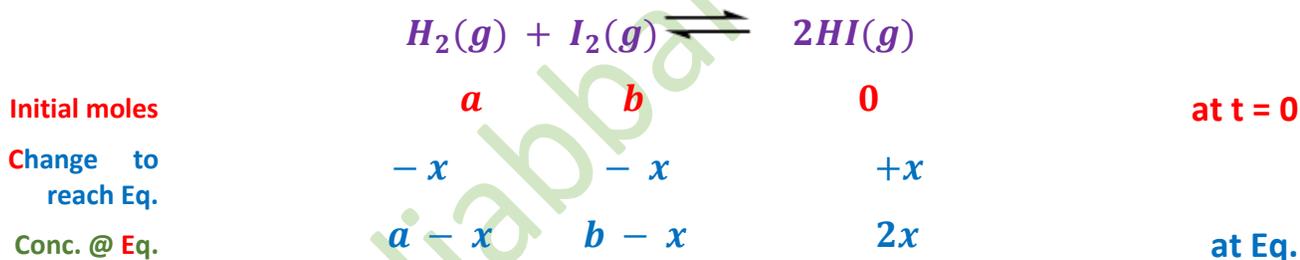
$$\text{Conc. @ Eq.} \quad \frac{a-x}{V} \quad \frac{b-x}{V} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{2x}{V} \quad \text{at Eq.}$$

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

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

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

يمكن التعبير عن ثابت الإتزان بدلالة الضغط الجزئي للمواد المتفاعلة والناجثة 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 α ، تمثل درجة التفكك (Degree of dissociation)

يمكن إيجاد درجة التفكك α 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.

(1-α)، فتمثل جزء المادة المتبقي غير المتفكك. وللتفكك الجزئي فإن (0 < α < 1)

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

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

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

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

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

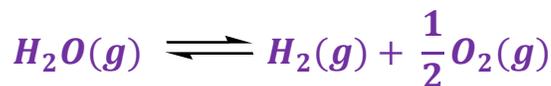
$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} p_T$$

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

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

(3-19)

Homework 2: What is the degree of dissociation of H₂O 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 1st Lecture

3-5-2-1 Decrease in the number of moles

هنا يمكن معرفة كيفية حساب k_p ، من خلال انتاج غاز الأمونيا وحسب التفاعل التالي:



Initial moles	3	1	0	at t = 0
Change to reach Eq.	-x	-x	+x	
Conc. @ Eq.	3(1-x)	1-x	2x	at Eq.

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$n_{\text{total}} = 2x + 3 - 3x + 1 - x = 4 - 2x$$

$$k_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 p_{N_2}}$$

$$p_{H_2} = \frac{(3-3x)}{4-2x} p_T$$

$$p_{N_2} = \frac{1-x}{4-2x} p_T$$

$$p_{NH_3} = \frac{2x}{4-2x} p_T$$

$$k_p = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x} p_T\right)^2}{\left(\frac{3-3x}{4-2x} p_T\right)^3 \frac{1-x}{4-2x} p_T}$$

(3-20)

3-6 Determination of k_{eq} in homogenous liquid system

Initial conc.	$\frac{a}{V}$	$\frac{b}{V}$	0	0	at t = 0
Change reach to Eq.	$-\frac{x}{V}$	$-\frac{x}{V}$	$+\frac{x}{V}$	$+\frac{x}{V}$	
Conc. @ Eq.	$\frac{a-x}{V}$	$\frac{b-x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$	at Eq.

$$k_c = \frac{C_{CH_3COOC_2H_5} C_{H_2O}}{C_{CH_3COOH} C_{C_2H_5OH}} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)}$$

$$= \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$k_c = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} \quad (3-21)$$

3-7 Effect of temperature on chemical equilibrium

يتغير ثابت التوازن بتغير درجة الحرارة وهذا التغير تمت دراسته من قبل ليشاتيلير (إذا حدث تغيير في أحد المتغيرات من ضغط أو درجة الحرارة أو التركيز ، في النظام المتوازن فإن التفاعل سيسير بالاتجاه الذي يعمل على إعاقه تأثير التغير في المتغير قيد الدراسة).

Exothermic reactions: increased temperature favors the reactants. (Le Chatelier's principle)

Endothermic reactions: increased temperature favors the products.

قاعدة ليشاتيلير اعتمدت اساساً على القانون الثاني للثرموديناميك، لذا فإن التغير في ثابت الاتزان يحدث نتيجة التغير بدرجة الحرارة يمكن الحصول عليه من خلال المعادلة التالية:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \quad (3-22)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT} \quad (3-23)$$

If $\Delta_r G^\ominus < 0$, the forward reaction is spontaneous.

If $\Delta_r G^\ominus > 0$, the revers reaction is spontaneous.

If $\Delta_r G^\ominus = 0$, the reaction is at equilibrium.

باستخدام معادلة (Gibbs–Helmholtz_1st SEM_Chpt4)، والتي هي

$$\frac{d(\Delta_r G^\ominus / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2} \quad (4-35,36)$$

وبالتعويض عن قيمة $\Delta_r G^\ominus$ ، في المعادلة (3-22)، نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad (\text{Van't Hoff equation}) \quad (3-24)$$

من خلال معادلة فانت هوف، وعندما يكون التفاعل باعثاً للحرارة وعند الظروف القياسية حيث $(\Delta H^\ominus < 0)$ ، فإن $d \ln k / dT < 0$ ، والميل السالب هنا يعني أنه بزيادة درجة الحرارة فإن قيمة الثابت سوف تقل وكما موضح في الشكل (3-2b)، عليه وحسب قاعدة ليشاتلير فإن التوازن سوف يزاح إلى جهة اليسار (المواد المتفاعلة) مما يؤدي إلى نقصان في حرارة المواد الناتجة. ويحدث العكس في حالة التفاعل الماص للحرارة وكما موضح في الشكل (3-1a).

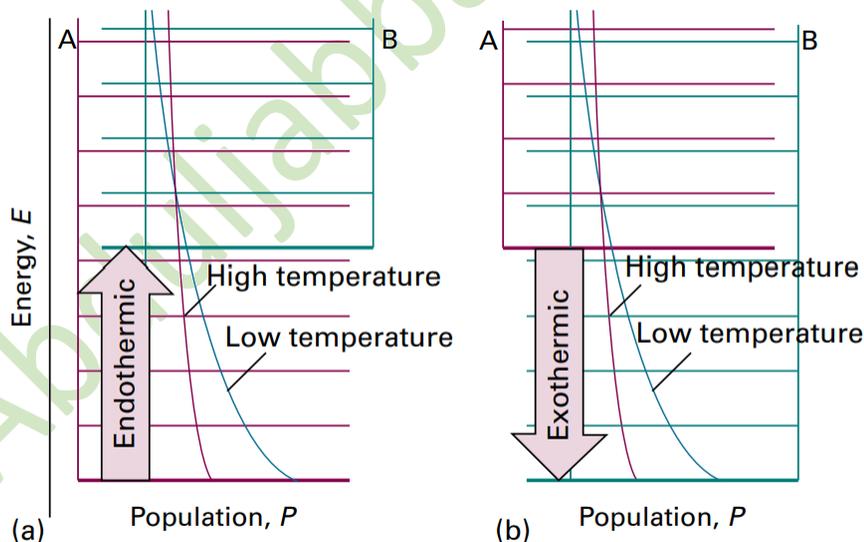


Figure 3:2: The effect of temperature on a chemical equilibrium

وعند تكامل المعادلة (3-23) نحصل على المعادلة التالية:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{Temperature dependence of } k \quad (3-25)$$

وبالرجوع إلى معادلة Gibbs،

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus, \text{1st_SEM_Chpt_4} \quad (4-38)$$

وفق المعادلة (4-38)، عندما يكون التفاعل باعثاً للحرارة (Exothermic)، زيادة درجة الحرارة تعمل على تقليل المقدار $(-\Delta_r H^\ominus/T)$ مما يؤدي إلى زيادة عشوائية المحيط و بذلك تكون $(+\Delta_r S^\ominus)$ موجبة، ويفضل التوازن بهذه الحالة السير باتجاه المواد المتفاعلة أي تقل قيمة k_{Eq} . أما عندما يكون التفاعل ماص للحرارة (Endothermic)، تقل العشوائية للمحيط عند زيادة درجة الحرارة، وتصبح قيمة $(+\Delta_r H^\ominus/T)$ قليلة، بالتالي يفضل التفاعل السير باتجاه المواد الناتجة أي تزداد قيمة k_{Eq} .

Example 2: The data below show the temperature variation of the equilibrium constant of the reaction. Calculate the standard reaction enthalpy of the decomposition.



Table 3-1: Shows the temperature variation of the equilibrium constant of the above reaction

T/K	350	400	450	500
K	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

Solution 2:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad (\text{Van't Hoff equation}) \quad (3-24)$$

نستخدم معادلة فان ت هوف (3-23) لأجل حل هذا المثال، ولكن بطريقة نحصل من خلالها على خطٍ مستقيم يمثل العلاقة البيانية بين $(\ln K)$ مقابل $(1/T)$ ، حيث من خلال الرسم يمكن أن نلاحظ أنَّ المحتوى الحراري القياسي غير معتمد على درجة الحرارة، والقيمة $(\Delta_r H^\ominus/R)$ تمثل الميل وكما موضح بالشكل (3-2).

Table 3-2: Shows the answers of example 2 after applying of equation (3-23)

T/K	350	400	450	500
$(10^3 K)/T$	2.86	2.50	2.22	2.00
$-\ln K$	7.83	4.26	1.68	-0.392

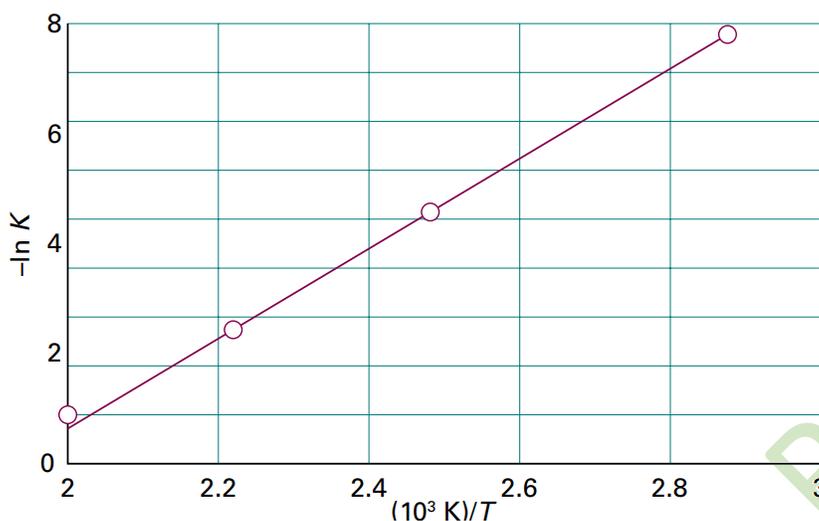


Figure 3:3: When $-\ln K$ is plotted against $1/T$, a straight line is expected with slope equal to $\Delta_r H^\ominus/R$ if the standard reaction enthalpy does not vary appreciably with temperature.

ومن خلال الرسم البياني فإنَّ قيمة الميل هي $(9.6 \times 10^3 \text{ K})$ ، ومن خلال هذه القيمة نحصل على المحتوى الحراري القياسي للتفاعل وكالتالي

$$\Delta_r H^\ominus = (+9.6 \times 10^3 \text{ K}) \times R = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Example 3: To estimate the equilibrium constant for the synthesis of ammonia at 500 K from its value at 298 K (6.1×10^5) for the reaction written as



use the standard reaction enthalpy, which can be obtained from the *resource section* by using $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus(\text{NH}_3, \text{g})$, and assume that its value is constant over the range of temperatures. Then, with $\Delta_r H^\ominus = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Solution 3:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3-25)$$

$$\ln k_2 = \ln (6.1 \times 10^5) - \frac{(-9.22 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1})}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\ln k_2 = -1.7 - - - -$$

$$k_2 = 0.18$$

3-8 Chemical equilibrium for heterogenous reaction

تتضمن التفاعلات غير المتجانسة طورين أو أكثر أحدهما يكون صلباً والآخر سائلاً ، ووفق قانون فعل الكتلة فإن قيمة الصلْب النقي أو السائل يكون مساوياً الى واحد عند جميع درجات الحرارة وتحت الضغوط العالية إلى حدٍ ما، مثال ذلك.

ملاحظة: في التفاعلات الغير متجانسة الأطوار، تستخدم الفعاليات أو الضغوط عند التعبير عن المكونات الغازية عند حساب ثابت التوازن.



$$k_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{CO}_2}}{1} = p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{CO}_2}$$



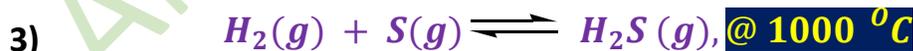
$$k_a = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

$$\text{Where } a_{\text{CaCO}_3(s)} = a_{\text{CaO}(s)} = 1$$

$$k_a = a_{\text{CO}_2(g)}$$

$$a = p_{\text{CO}_2}, \text{ Hetrogenous reaction @ Eq. 5}$$

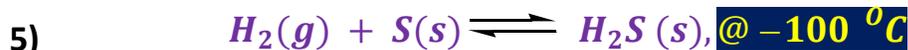
$$k_p = p_{\text{CO}_2}$$



$$k_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{S}}}$$



$$k_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$



$$k_p = \frac{1}{p_{H_2}}$$

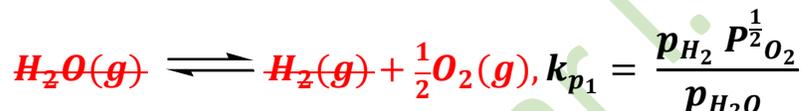
هنا يمكن ملاحظة أنه عند حساب ثابت الاتزان للتفاعلات غير المتجانسة تم استخدام الفعاليات أو الضغوط للمكونات الغازية شرط أن يكون الطور الصلب أو السائل بصورة نقية.

3-9 Calculation of chemical equilibrium by indirect method



$$k_p = \frac{p_{CO} P^{\frac{1}{2}}_{O_2}}{p_{CO_2}}$$

في هذا النوع من التفاعلات فإن من الصعب قياس ثابت التوازن، ويمكن ذلك من خلال التفاعلين التاليين:



$$k_p = k_{p1} k_{p2}$$

$$k_p = \frac{p_{H_2} P^{\frac{1}{2}}_{O_2}}{p_{H_2O}} \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}}$$

$$k_p = \frac{p_{CO} P^{\frac{1}{2}}_{O_2}}{p_{CO_2}}$$

Homework 2: A reaction has the following equilibrium constant, $k_1 = 7.78 \times 10^{-7}$ and $k_2 = 3.46 \times 10^{-5}$ at 273 K and 298 K, respectively. Calculate $\Delta_r H^\ominus$

The End Of 2nd Lecture & The End of Chapter 3