



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الامتزان الكيميائي

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة الثامنة

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

s_almahmoud@tu.edu.iq



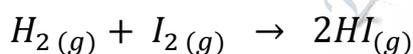
الاتزان الكيميائي

Chemical Equilibrium

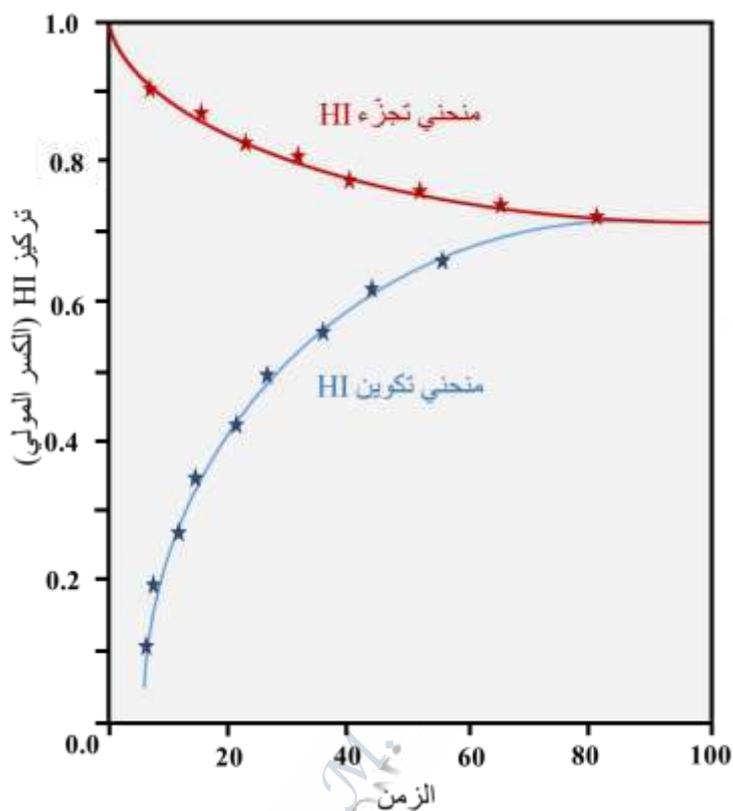
ان العديد من التفاعلات الكيميائية لا تصل الى الكمال التام بل انها تجري الى حد معين ثم تتوقف على الرغم من وجود كميات قليلة من المواد المتفاعلة (وذلك في ظروف محددة من الحرارة والضغط والتركيز). حيث يبدأ التفاعل من خلال تناقص تركيز المواد المتفاعلة يصاحبه زيادة في تركيز المواد الناتجة، وبعد مرور فترة زمنية معينة تصبح عملية التحول ثابتة، اذ يصل التفاعل الى حالة لا يطرأ عندها اي تبدل في تراكيز المواد المتفاعلة ولا المواد الناتجة من التفاعل، وتسمى هذه الحالة بـ (الاتزان الكيميائي).

ان حالة الاتزان لا تعد الحالة التي يتوقف عندها التفاعل بل انها الحالة التي تكون فيها سرعة اختفاء المواد المتفاعلة لتكوين النواتج مساوية للسرعة التي يتحلل فيها الناتج لتكوين المواد المتفاعلة، وهكذا لا يظهر اي تغيير في تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة. ان هذا الاتزان يدعى بالاتزان الديناميكي (*Dynamic equilibrium*) والذي يختلف بشكل تام عن الاتزان الستاتيكي (*Statistical equilibrium*) حيث يحدث الاخير عندما يحصل توقف تام للتفاعل.

مثلاً عند مزج مول واحد من الهيدروجين مع مول واحد من اليود وتسخينهما الى درجة 443 °م تحت الضغط الجوي الاعتيادي لفترة من الزمن، وجد بعد التحليل الكيميائي للمزيج الغازي حدوث التفاعل التالي:

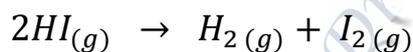


حيث تزداد نسبة *HI* في المزيج الى ان تصل الى نسبة ثابتة وكما يلاحظ في الشكل التالي:

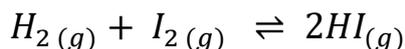


منحني يمثل تكوّن وتفكك يوديد الهيدروجين في 443 م تحت الضغط الجوي

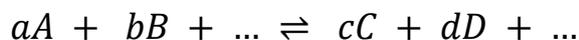
اما إذا بدأنا التفاعل باستخدام HI وعند نفس الظروف السابقة فإن HI سوف يتجزأ الى كل من اليود والهيدروجين وحسب المعادلة التالية:



ويستمر التفكك لحين الوصول الى نفس النسبة المولية الثابتة التي وصلها التفاعل الاول. وهكذا عند وصول حالة الاتزان يستمر التفاعل بالحدوث بمقدار قليل جدا وبسرعتين متساويتين بحيث لا يظهر اي تغيير في تركيب المزيج. ومن اجل التأكيد على ان كلتا الحالتين اعلاه تؤديان الى نفس حالة الاتزان تدمج المعادلتين بالشكل الاتي:



وبشكل عام يمكن تمثيل معادلة الاتزان الكيميائي بالشكل التالي:



حيث تمثل a, b, c, d الاعداد اللازمة لموازنة المعادلة الكيميائية.



ويصنّف الاتزان الكيميائي الى صنفين:

1- الاتزان الكيميائي المتجانس: *Homogeneous chemical equilibrium*

وهو الاتزان الذي يحدث في الانظمة المتكوّنة من طور واحد كالأنظمة التي تحتوي على غازات فقط او سوائل فقط او مواد صلبة فقط.

2- الاتزان الكيميائي غير المتجانس: *Heterogeneous chemical equilibrium*

وهو الاتزان الذي يحدث في الانظمة المتكوّنة من أكثر من طور واحد كالاتزان الذي يحدث في نظام يحتوي على طور صلب والغاز او طور السائل والغاز وهكذا.

وفي بعض الاحيان تكون سرعة التفاعل في درجة حرارة معينة بطيئة جداً بحيث لا يظهر تغير في تركيز المواد المتفاعلة والنتيجة مع الزمن حيث تدعى آنذاك بالاتزان الكيميائي الكاذب (*Pseudo-chemical equilibrium*). ان هذه الحالة لا تعتبر اتزان كيميائي، ولأجل الحصول على الاتزان في مثل هذه الحالات يسرّع التفاعل بإضافة المحفّز حيث يزيد من سرعة التفاعل دون ان يؤثّر على الاتزان الكيميائي.

قانون فعل الكتلة: Law of Mass Action

ينص قانون فعل الكتلة والذي تم اكتشافه من قبل العالمين جولد بيرك *Guld berg* وواج *Waage* على ان معدل سرعة التفاعل في اي لحظة يتناسب مع الفعالية للمواد المتفاعلة في تلك اللحظة عند ثبوت درجة الحرارة.

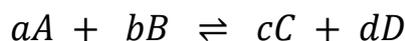
ان مصطلح الفعالية هو كمية ثرموداينميكية يعبر عنها بالمعادلة التالية:

$$a = C \times f$$

حيث a تمثل الفعالية، C التركيز الجزيئي، و f معامل الفعالية والذي تكون قيمته مقاربة الى الواحد في المحاليل المخففة لذلك يمكن الاستعاضة عن الفعالية بالتركيز.



عند تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل التالي:



نجد ان سرعة التفاعل الامامي تمثل بالمعادلة التالية:

$$R_1 = K_1 [A]^a [B]^b$$

حيث ان $[A]$ و $[B]$ تمثل الفعالية (او التركيز) للمواد المتفاعلة. وان سرعة التفاعل الخلفي تمثل بالمعادلة التالية:

$$R_{-1} = K_{-1} [C]^c [D]^d$$

حيث ان $[C]$ و $[D]$ تمثل فعالية النواتج.

عند الاتزان تكون سرعة التفاعل الامامي مساوية الى سرعة التفاعل الخلفي:

$$R_1 = R_{-1}$$

اي ان:

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_{-1} [C]^c [D]^d$$

وعند ترتيب المعادلة نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_C$$

حيث K_C تمثل ثابت الاتزان بدلالة التركيز.

اما بالنسبة للتفاعلات الغازية فان الفعالية للغاز المثالي تتناسب مع الضغط الجزئي للغاز الداخل في التفاعل. وعند تعويض الفعالية بالضغط الجزئية نحصل على:

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

حيث K_P تمثل ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية.

اما عند استخدام الكسور الجزئية المولية بدلاً عن الضغوط الجزئية نحصل على:

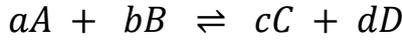
$$K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

حيث K_X تمثل ثابت الاتزان بدلالة الكسور الجزئية المولية.



العلاقة الكمية بين ΔG و K :

للتفاعل العام الغازي التالي:



ترتبط الطاقة الحرة لمول واحد من الغاز المثالي من خليط من الغازات بالضغط الجزئي وحسب المعادلة التالية:

$$G = G^\circ + RT \ln P_i$$

حيث يمثل P_i الضغط الجزئي للغاز. ولما كانت الطاقة الحرة لنظام معين مساوية لمجموع الطاقات الحرة للمكونات، حيث يمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

$$G = \sum n_i G_i$$

حيث G_i الطاقة الحرة لمول واحد مع عدد المولات n_i . بربط المعادلتين اعلاه نحصل على المعادلة التالية:

$$G = \sum n_i G^\circ + RT \sum n_i \ln P_i$$

ان التغير في الطاقة الحرة لتفاعل ما يساوي مجموع قيم الطاقة الحرة للمواد الناتجة مطروحاً منه مجموع قيم الطاقة الحرة للمواد الداخلة في التفاعل والتي يعبر عنها رياضياً بالشكل الاتي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_C^c + RT \ln P_D^d - RT \ln P_A^a - RT \ln P_B^b$$

حيث ان:

$$\Delta G^\circ = \left(\sum n_i G_i^\circ \right) \text{النواتج} - \left(\sum n_i G_i^\circ \right) \text{المتفاعلات}$$

وحسب القاعدة الرياضية:

$$\ln x + \ln y = \ln xy$$

$$\ln x - \ln y = \ln \frac{x}{y}$$

يمكن ترتيب المعادلة بالشكل الاتي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

ففي حالة الاتزان تكون $\Delta G = 0$ ، لتصبح المعادلة:



$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

وبما ان قيمة ΔG° ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة T ، وان R هي كمية ثابتة ايضاً، لذلك تصبح المعادلة بالشكل التالي:

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

وهكذا نحصل على نفس معادلة ثابت الاتزان التي تم الحصول عليها باستخدام قانون فعل الكتلة والتي بتعويضها يمكن الحصول على العلاقة التالية:

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

والتي تعرف بمعادلة فان هوف ايزوثيرم (*Vant Hoff's Isotherm*). والتي من خلالها يمكن حساب قيمة ثابت الاتزان دون الحاجة الى اجراء التجربة وذلك عند معرفة قيمة ΔG° للتفاعل من خلال الجداول.

مثال:

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي:



إذا علمت بان قيمة الانتروبي القياسية لاوكسيد النتروجين والاكسجين والنتروجين هي 210.7 و 205.1 و 192.3 جول مطلقة¹-مول¹ على التوالي عند 298 °مطلقة؟

الحل:

$$\Delta S^{\circ} = S_{NO}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{N_2}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{O_2}^{\circ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= 210.7 - \frac{1}{2} * 192.3 - \frac{1}{2} * 205.1 \\ &= 12 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= 89610 - 298 * 12 \\ &= 86034 \text{ J. mol}^{-1} \end{aligned}$$



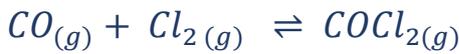
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{86034}{8.314 \times 298} = -34.713$$

$$\therefore K_p = 8.3 \times 10^{-16}$$

مثال:

وجد ان مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الاتي:



تبلغ -203.899 كيلوجول بدرجة 298.1° مطلقة، فكم تصبح قيمة ثابت التوازن عند هذه الدرجة الحرارية؟

الحل:

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

$$\ln K_p = -\frac{(-203899)}{8.314 \times 298.1} = 82.27$$

$$\therefore K_p = 5.36 \times 10^{35}$$

العلاقة بين ثوابت الاتزان:

ليس بالضرورة ان تكون القيم العددية لثوابت الاتزان متساوية. حيث يمكن الحصول على العلاقة بينها عند ثبوت درجة الحرارة بالرجوع الى التعاريف الرياضية لكل منها. فمثلاً يمكن ايجاد العلاقة بين K_C و K_p بالرجوع الى المعادلة العامة للغازات، حيث ان:

$$P = \frac{n}{V} RT$$

وبما ان $\frac{n}{V}$ مساوي للتركيز المولاري فيصبح الضغط الجزئي للغاز i ممثلاً بالمعادلة الآتية:

$$P_i = C_i RT$$

وبالتعويض عن الضغط الجزئي للغاز في معادلة ثابت الاتزان بدلالة الضغوط نحصل على:

$$K_p = \frac{C_C^c (RT)^c \cdot C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b}$$

$$K_p = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (RT)^{c+d-a-b}$$



وبما ان $(c + d - a - b)$ تساوي التغير في عدد مولات التفاعل Δn ، وبالتعويض عن K_C التي تم ايجادها سابقاً نحصل على:

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

وعند استبدال الضغوط الجزئية بما يعادلها بدلالة الكسور المولية، حيث ان الضغط الجزئي للغاز i يمثّل بالشكل الآتي:

$$P_i = X_i P$$

حيث ان الكسر المولي، و P الضغط الكلي للخليط. وبالتعويض عن K_P التي تم ايجادها سابقاً نحصل على:

$$K_P = K_X P^{\Delta n}$$

وعندما تكون قيمة $\Delta n = 0$ (اي عندما تتساوى عدد جزيئات المتفاعلات مع عدد جزيئات النواتج)، نحصل على:

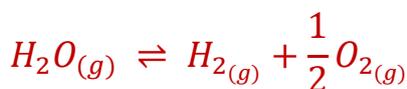
$$K_C = K_P = K_X$$

مثال:

عند درجة 1500 °م وضغط 1 جو وجد ان قيمة K_P لتفكك الماء تساوي (1.87×10^{-6}) . احسب قيمة K_C للتفاعل؟

الحل:

نكتب معادلة التفاعل:



$$\Delta n = 1 + \frac{1}{2} - 1 = \frac{1}{2}$$

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

$$1.87 \times 10^{-6} = K_C (0.082 \times 1773)^{1/2}$$

$$K_C = \frac{1.87 \times 10^{-6}}{(0.082 \times 1773)^{1/2}} = 1.55 \times 10^{-7}$$



قاعدة ليشاتليه براون: Le-Chatelier Braun principle

يستفاد من هذه القاعدة في التنبؤ عن الجهة التي يزاح إليها الاتزان عندما يتغير أحد مقادير الشدة كالضغط ودرجة الحرارة وتركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل أو وجود مادة غير فعالة. وتنص هذه القاعدة على ان **كل تغير في أحد مقادير الشدة الخاصة بالاتزان يؤدي الى ازاحة الاتزان الى الجهة المعاكسة لهذا التغير.**

فمثلا لو نأخذ التفاعل التالي:



لو فرضنا ان التفاعل نحو اليمين باعث للحرارة اي ΔH_T° سالبة، والتفاعل نحو اليسار ماص للحرارة اي ΔH_T° موجبة، ووفقا لقاعدة ليشاتليه فان اي ارتفاع في درجة الحرارة يؤدي الى ازاحة الاتزان للجهة الماصة للحرارة (اي نحو اليسار). اما الانخفاض في درجة الحرارة فيؤدي الى ازاحة الاتزان نحو الجهة الباعثة للحرارة (اي نحو اليمين). ومن الجدير بالذكر ان الانخفاض في درجة الحرارة يؤدي الى انخفاض في سرعة التفاعل مما يؤدي الى زيادة الزمن اللازم للتفاعل، لذا في مثل هذه الحالات يفضل استعمال المحفز لزيادة سرعة التفاعل. اما التفاعلات اللا حرارية التي تكون فيها قيمة الاتثالي مساوية للصفر، فان الاتزان لا يتأثر بتغير درجة الحرارة.

كما ان التغير في الضغط يؤدي الى ازاحة الاتزان نحو الجهة المعاكسة لهذا التغير اي يزاح الاتزان من منطقة الضغط العالي الى منطقة الضغط الواطئ. فمثلاً التفاعلات التي تحدث مع نقصان الحجم في الطور الغازي فان ارتفاع الضغط يؤدي الى ازاحة الاتزان نحو جهة النقصان الحجمي من اجل الغاء تأثير الزيادة في الضغط. اما التفاعلات التي لا يحدث فيها تغير في الحجم فلا يتأثر فيها الاتزان مع تغير الضغط.

كما يمكن تفسير تأثير التراكيز بالاعتماد على قاعدة ليشاتليه، حيث عند زيادة تركيز أحد المواد المتفاعلة فان الاتزان سوف يزاح الى الجهة التي تختفي فيها هذه المادة، والعكس صحيح إذا ازيل أحد المواد الناتجة من وسط التفاعل فان التوازن يزاح الى الجهة التي تظهر فيها هذه المادة. ان هذه الظاهرة مفيدة جداً في الصناعة، فعندما يراد تحضير كمية كبيرة من مادة ما فيمكن ازاحة التفاعل باتجاه تكوين الناتج وذلك بسحب المواد الناتجة من التفاعل أو بإدخال كميات كبيرة من المواد المتفاعلة وبتراكيز عالية جداً. كما يمكن ملاحظة هذه الحالة عندما يكون أحد النواتج في طور مختلف عن طور التفاعل اي منفصل عنه، مما يؤدي الى استمرار التفاعل اي ازاحته باتجاه المواد الناتجة.



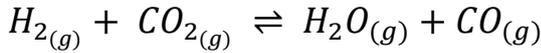
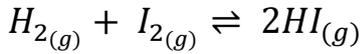
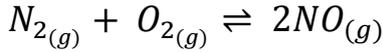
تعيين ثابت الاتزان للتفاعلات المتجانسة:

أ- التفاعلات التي لا يحدث فيها تغيير في عدد الجزيئات:

في هذه التفاعلات يكون عدد جزيئات المواد المتفاعلة مساوياً لعدد جزيئات المواد الناتجة، حيث تكون قيم ثوابت الاتزان متساوية، أي أن:

$$K_C = K_P = K_X$$

ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات:



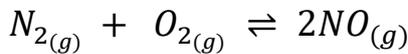
ولتعيين ثابت الاتزان لتفاعل النيتروجين مع الأوكسجين على سبيل المثال، فلو فرضنا أن عدد المولات الابتدائية لكل من النيتروجين والأوكسجين هي a و b على التوالي. بعد حدوث التفاعل والوصول إلى حالة الاتزان سوف يتكون عدد x من مولات الناتج NO . فإذا كان حجم وعاء التفاعل هو V ، فإن التراكيز المختلفة للمواد عند حالة الاتزان يمكن تمثيلها بالمقادير التالية:

$$C_{N_2} = \frac{a - x}{V}$$

$$C_{O_2} = \frac{b - x}{V}$$

$$C_{NO} = \frac{2x}{V}$$

كما يمكن تمثيلها بالشكل التالي:



$$\frac{a}{V} \quad \frac{b}{V} \quad 0 \quad \text{Conc. at } t = 0$$

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

حيث يمكن كتابة معادلة إيجاد ثابت الاتزان لهذا التفاعل وكما يلي:

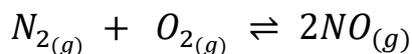
$$K_C = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} C_{O_2}}$$



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

يلاحظ اختفاء الحجم من المعادلة، مما يدل على ان ثابت الاتزان للتفاعلات التي يكون فيها عدد مولات المتفاعلات مساوي لعدد مولات النواتج لا يعتمد على حجم الوعاء وضغطه.

وإذا اردنا حساب ثابت الاتزان بدلالة الضغط K_p ، فيمكن توضيح ذلك كما يلي:



$$a \quad b \quad 0 \quad \text{moles no. at } t = 0$$

$$a - x \quad b - x \quad 2x \quad \text{moles no. at equilibrium}$$

حيث ان عدد المولات الكلي للغاز عند حالة الاتزان يكون مساوياً لـ:

$$n_T = (a - x) + (b - x) + (2x) = a + b$$

وباستخدام قانون دالتون ($P_i = X_i P$) وبافتراض ان P تمثل الضغط الكلي عند الاتزان، يمكن

تمثيل الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والنواتجة كما يلي:

$$P_{N_2} = \frac{a-x}{a+b} \cdot P$$

$$P_{O_2} = \frac{b-x}{a+b} \cdot P$$

$$P_{NO} = \frac{2x}{a+b} \cdot P$$

وبالرجوع الى معادلة ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية ينتج لدينا:

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}}$$

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

حيث يلاحظ ايضاً اختفاء الضغط الكلي دلالة على عدم تأثر ثابت الاتزان بتغير الضغط لهذا

التفاعل. كما يلاحظ ان $K_p = K_c$.

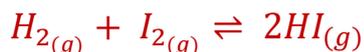


مثال:

عند تسخين مزيج يحتوي على 25 مول من الهيدروجين مع 18 مول من اليود في وعاء مقفل عند 456 °م لحين الوصول الى الاتزان، تتكوّن 30.8 مول من يوديد الهيدروجين. احسب ثابت الاتزان عند هذه الدرجة الحرارية؟

الحل:

يمكن تمثيل تراكيز تفاعل تكوين يوديد الهيدروجين بالشكل التالي:



$$a \quad b \quad 0 \quad \text{at } t = 0$$

$$a - x \quad b - x \quad 2x \quad \text{at equilibrium}$$

$$2x = 30.8 \Rightarrow x = 15.4$$

وبالرجوع الى معادلة ثابت الاتزان:

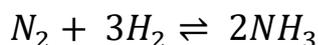
$$\begin{aligned} K_C &= \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} C_{I_2}} \\ &= \frac{(2x)^2}{(a-x)(b-x)} \\ &= \frac{(30.8)^2}{(25-15.4)(18-15.4)} = 38 \end{aligned}$$

ب- التفاعلات التي يحدث فيها تغيير في عدد الجزيئات:

في هذا النوع من التفاعلات يختلف عدد جزيئات المواد المتفاعلة عن عدد جزيئات المواد الناتجة، اذ تكون قيم ثوابت الاتزان غير متساوية:

$$K_C \neq K_P \neq K_X$$

ومن الامثلة على هذه التفاعلات:





فلو نأخذ تفاعل تكوّن الامونيا، فاذا بدأنا بـ n مول من النتروجين فإننا نحتاج الى $3n$ من الهيدروجين، وعند الاتزان فان عدد مولات الامونيا يصبح $2x$. عندئذ فان عدد المولات الكلي للتفاعل عند الاتزان يكون:

$$(1 - x) + 3(1 - x) + (2x) = 4 - 2x$$

فاذا كان الضغط الكلي عند الاتزان هو P ، وباستخدام قانون دالتون يمكن تمثيل الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة والنتيجة كما يلي:

$$P_{N_2} = \frac{1 - x}{4 - 2x} \cdot P$$

$$P_{H_2} = \frac{3(1 - x)}{4 - 2x} \cdot P$$

$$P_{NH_3} = \frac{2x}{4 - 2x} \cdot P$$

وبذلك يمكن كتابة معادلة ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعل بالشكل الآتي:

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \\ &= \frac{\left(\frac{2x}{4 - 2x}\right)^2 P^2}{\left(\frac{1 - x}{4 - 2x}\right) P \left(\frac{3(1 - x)}{4 - 2x}\right)^3 P^3} \\ &= \frac{4x^2(4 - 2x)^2}{27(1 - x)^4 P^2} \end{aligned}$$

حيث يلاحظ من هذه المعادلة ان زيادة الضغط المسلط على التفاعل (او تقليل الحجم) يؤدي الى انزياح التفاعل نحو تكوين الامونيا، وهذه النتيجة تأتي متوافقة مع قاعدة ليشاتليه براون.



تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة:

ان ثابت الاتزان لتفاعل معين على الرغم من كونه ثابتا عند درجة حرارية معينة فانه يتغير بدرجة ملموسة مع تغير درجة الحرارة. ولقد بينا سابقا بان ثابت التوازن يرتبط بالطاقة الحرة وبالشكل التالي:

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

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

وبعد اجراء عدة اشتقاقات نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

حيث تمثل هذه المعادلة معدل تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة وتسمى بمعادلة فان ت هوف. وباجراء التكامل لهذه العلاقة على فرض ان ΔH° هو مقدار ثابت لا تتغير بتغير درجة الحرارة نحصل على المعادلة التكاملية التالية:

$$\ln K_P = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant}$$

حيث يمكن رسم العلاقة البيانية بين $\ln K_P$ مقابل $1/T$ والتي تعطي خطا مستقيما يمكن حساب قيمة ΔH° من خلال الميل والذي يساوي:

$$\text{Slope} = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = - R * \text{Slope}$$

كما يمكن اجراء التكامل لمعادلة فان ت هوف بين نقطتين T_1, K_{P1} و T_2, K_{P2} كما يلي:

$$\int_{K_{P1}}^{K_{P2}} d \ln K_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{(K_P)_2}{(K_P)_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

او تكتب بالشكل التالي:

$$\log \frac{(K_P)_2}{(K_P)_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

حيث يمكن حساب ΔH° عند معرفة قيم K_{P1} عند درجة حرارة T_1 ، و K_{P2} عند درجة حرارة T_2 .



مثال:

للتفاعل التالي:



إذا علمت ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط هي 1.64×10^{-4} عند 400°C و 0.144×10^{-4} عند 500°C . احسب حرارة التكوين لمول واحد من الامونيا من عناصره في هذه المدى من الحرارة؟

الحل:

$$\log \frac{(K_P)_2}{(K_P)_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

$$\log \frac{0.144 \times 10^{-4}}{1.64 \times 10^{-4}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{773 - 673}{773 \times 673} \right]$$

$$\log 0.0878 = \frac{\Delta H^\circ}{19.147} (1.922 \times 10^{-4})$$

$$\therefore \Delta H^\circ = -105250 \text{ J}$$

$$\text{or } -105.25 \text{ KJ}$$