

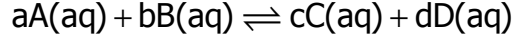
حالة توازن مجموعة كيميائية Etat d'équilibre d'un système chimique

I - خارج التفاعل Q_r .

لدراسة حالة مجموعة كيميائية نستعمل مقدار يميز التحول الحاصل في كل لحظة يسمى خارج التفاعل ونرمز له ب Q_r .

1 - حالة مجموعة تحتوي فقط على أنواع مذابة .

نعتبر مجموعة كيميائية تخضع لتحول كيميائي نمذجه بالمعادلة التالية:



الأنواع الكيميائية A و B و C و D مذابة في محلول مائي . a و b و c و d معاملات التناسبية أو الستوكيومترية .

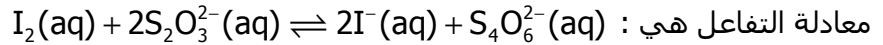
يعرف خارج التفاعل المقرون بالتفاعل في المنحى (1) المنحى المباشر بالنسبة لحالة معينة للمجموعة الكيميائية بالعلاقة :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

[X] يمثل العدد الذي يقاس التركيز المولي الفعلي للنوع X نعبّر عنه ب mol/l في حالة معينة للمجموعة. يمكن أن تكون هذه الحالة بدئية $[X_i]$ أو حالة نهائية $[X_f]$ أو حالة ما $[X]$ لمجموعة أثناء تطورها .

تمرين تطبيقي 1

نعتبر التفاعل بين ثنائي اليود $I_2(aq)$ المذاب في الماء و أيونات ثيومبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$



في اللحظة t ، تكون تراكيز الأنواع الكيميائية المذابة هي :

$$[I_2] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

$$[S_2O_3^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

$$[I^-] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol / } \ell$$

$$[S_4O_6^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

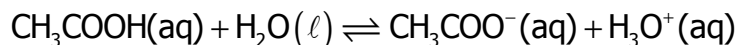
أحسب خارج التفاعل المقرون بالتحول الحاصل في المنحى المباشر (1)؟
جميع الأنواع الكيميائية المذابة في الماء ، إذن خارج التفاعل ، عند اللحظة t المقرون بالتحول الحاصل في المنحى المباشر هو :

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} = 125$$

يعبر عن خارج التفاعل بعدد دون وحدة .

تمرين تطبيقي 2

نعتبر التفاعل بين حمض الإيثانويك والماء نمذجه بالمعادلة التالية :



1 - أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بالتحول في المنحى المباشر (1).

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

2 - نجد في اللحظة t :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_t = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

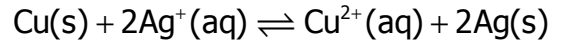
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

أحسب خارج هذا التفاعل في اللحظة t
 $Q_r = 1,5 \cdot 10^{-5}$

ملحوظة : الماء في هذا التفاعل مذيبا ومتفاعلا ولا يظهر في خارج التفاعل حيث يعوض بالعدد 1 ويعبر عن خارج التفاعل بدون وحدة .

2 - حالة مجموعة تحتوي على أجسام صلبة .

نعتبر تفاعل أكسدة فلز النحاس بأيونات الفضة $\text{Ag}^+(\text{aq})$ حسب المعادلة التالية :



المجموعة غير متجانسة لكونها تضم أجساما صلبة .

في لحظة t تضم المجموعة كل من النوعين الكيميائيين المذابين Ag^+ و Cu^{2+} وكذلك الفليزين Cu و Ag . تركيز الجسم الصلب غير معروف لذا نعوضه بالعدد 1 في خارج التفاعل عند اللحظة t ، وبالتالي يكون خارج التفاعل هو :

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

اصطلاح : لا تتدخل في خارج التفاعل ، إلا التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة

تمرين تطبيقي 3

1 - أكتب معادلات ترسيب كلورور الفضة AgCl وكبريتات الفضة Ag_2SO_4 ، ومعادلة دويان فوسفات الفضة Ag_3PO_4 .

2 - أعط في كل حالة ، تعبير خارج التفاعل .

3 - خارج التفاعل عند حالة التوازن

1 - تعريف :

نسمي خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما تكون المجموعة المدروسة في حالة التوازن .

عندما تصل المجموعة إلى حالة التوازن ، تبقى التراكيز المولية الفعلية لمختلف الأنواع الكيميائية المكونة لهذه المجموعة ثابتة خلال الزمن ، وتأخذ قيما $[X]_{eq}$ معينة يمكن تحديدها بطرق مختلفة مثلا قياس الموصلية أو (الموصلية)

نشاط تجريبي : تحديد قيمة خارج التفاعل بقياس الموصلية .

نغمر خلية قياس في حجم V لمحلول S لحمض الإيثانويك تركيزه $C=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell$ ، فنجد قيمة موصلية المحلول عند 25°C هي : $\sigma = 5,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

1 - حدد في حالة التوازن التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة .
 نعطي عند درجة الحرارة 25°C :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 - استنتج قيمة خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ ، عند التوازن .

II - ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي .

هل تتعلق قيمة خارج التفاعل ، في حالة توازن مجموعة بالحالة البدئية ؟

نشاط تجريبي 2 : تأثير الحالة البدئية على خارج التفاعل في حالة التوازن .

نقيس الموصلية σ لمحاليل حمض الإيثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة عند درجة الحرارة 25°C وندون النتائج في الجدول التالي :

C(mol/l)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\sigma(S.m^{-1})$	$16,2 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

1 - حدد التركيز المولي لأيونات الأوكسيونيم في كل محلول ، عند التوازن ، واستنتج قيمة خارج التفاعل $Q_{r, \text{éq}}$ عند التوازن ، بالنسبة لكل محلول .
نعطي :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

2 - ماذا نستنتج ؟

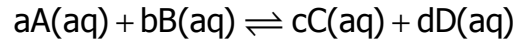
خلاصة :

عند درجة حرارة معينة ، يكون خارج التفاعل عند التوازن ثابتا أيا كانت الحالة البدئية للمجموعة .

1 - تعريف ثابتة التوازن

بالنسبة لتفاعل معين ، يأخذ خارج التفاعل عند التوازن قيمة $Q_{r, \text{éq}}$; تسمى ثابتة التوازن K ولا تتعلق إلا بدرجة الحرارة .

تكتب ثابتة التوازن ، بالنسبة لتفاعل في محلول مائي ، منمذج بالمعادلة :



$$K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b} : \text{على الشكل التالي :}$$

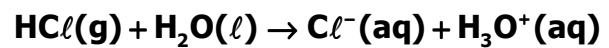
ملحوظة : يعبر عن ثابتة التوازن بعدد بدون وحدة .

2 - ثابتة التوازن لتحول كلي

نعتبر أن التفاعل كليا عندما يكون تركيز المتفاعل المحد تقريبا منعما أو يؤول إلى قيمة جد صغيرة أي عندنا تكون K كبيرة جدا ($K > 10^4$) .

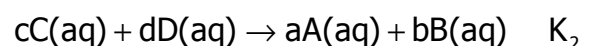
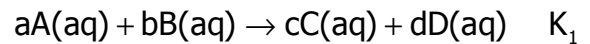
في هذه الحالة نستعمل سهما منفردا في المعادلة الحصيلىة .

مثال : تفاعل كلورور الهيدروجين مع الماء فاعل كلي :



3 - ثابتة التوازن في المنحى غير المباشر

نعتبر التفاعلين اللذين يحدثان في المنحيين (1) و (2) :



عند التوازن يكون تعبير ثابتة التوازن بالنسبة لكل تفاعل هو تعبير خارج التفاعل عند التوازن :

$$K_1 = Q_{r1, \text{éq}} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}$$

$$K_2 = Q_{r2, \text{éq}} = \frac{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}$$

$$K_1 = \frac{1}{K_2} : \text{من العلاقتين نستنتج أن :}$$

تمرين تطبيقي 3

نعتبر تفاعل ترسيب كلورور الفضة حيث ثابتة توازنه هي $K_1 = 5,5 \cdot 10^{10}$. بينما تفاعل ذوبان كلورور الفضة في الماء ثابتة توازنه $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

- 1 - أحسب تراكيز الأنواع الأيونية Ag^+ و Cl^- الموجودة في كل محلول .
 2 - ماذا تستنتج ؟
 أن التفاعل في المنحى المباشر هو تفاعل كلي . بينما في المنحى غير المباشر أي ذوبان كلورور الفضة في الماء هو تفاعل جد محدود .

III - الوسائط المؤثرة على نسبة التقدم النهائي

1 - تأثير الحالة البدئية على نسبة التقدم النهائي .

نشاط تجريبي 3

نقيس موصلية أربعة محاليل لحمض الإيثانويك ذات تراكيز مختلفة بواسطة مقياس المواصلة ونحصل على الجدول التالي :

C(mol/l)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\sigma(S.m^{-1})$	$16,2 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

- 1 - أحسب نسبة التقدم النهائي بالنسبة لكل حالة
 2 - ماذا تستنتج ؟

خلاصة :

تتعلق قيمة نسبة التقدم النهائي بالحالة البدئية للمجموعة ، فكلما كانت التراكيز صغيرة ، كانت نسبة التقدم النهائي كبيرة .

2 - تأثير ثابتة التوازن على نسبة التقدم النهائي .

كيف تمكن ثابتة التوازن الكيميائي من توقع نسبة التقدم النهائي لتفاعل ؟

نشاط تجريبي 4 : مقارنة نسبة التقدم النهائي لتفاعلين .

نأخذ محلولين حمضين لهما نفس التركيز $C=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

محلول S_1 محلول حمض الإيثانويك و محلول S_2 محلول حمض الميثانويك .

ثابتة التوازن لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء : $K_1=1,6 \cdot 10^{-5}$

ثابتة التوازن لتفاعل حمض الميثانويك مع الماء : $K_2=1,6 \cdot 10^{-4}$.

نقيس موصليتي المحلولين S_1 و S_2 فنجد تباعا :

$$\sigma_1 = 153 \mu S.cm^{-1} \text{ و } \sigma_2 = 510 \mu S.cm^{-1}$$

- 1 - ما هي التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية الأيونية المتواجدة في كل من المحلولين S_1 و S_2 ؟
 2 - حدد نسبة التقدم النهائي لكل تفاعل ؟

$$\lambda_{H_3O^+} = 35,0 mS.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 mS.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{HCOO^-} = 5,46 mS.m^2.mol^{-1}$$

خلاصة :

كلما كانت ثابتة التوازن كبيرة ، كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة .