

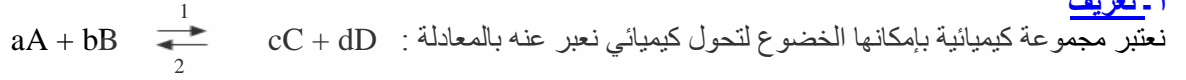
حالة توازن مجموعة كيميائية

Etat d'équilibre d'un système chimique

(I) خارج التفاعل Q_r - Q_r quotient de réaction

1 - حالة مجموعة تحتوي فقط على أنواع مذابة

أ - تعريف



حيث A، B، C، D وأنواع كيميائية مذابة و a، b، c، d والمعاملات الستوكيومترية .

نعرف خارج التفاعل للمجموعة الكيميائية في المنحى (1) بالعلاقة :

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

Q_r عدد بدون وحدة و ليس له بعد .

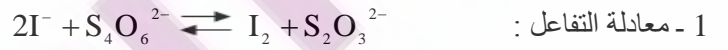
ب - أمثلة

مثال 1

نعتبر التفاعل بين ثنائي اليود و أيونات ثيوكبريتات .

- 1 - أكتب معادلة التفاعل .
- 2 - أحسب عند اللحظة خارج التفاعل المقرون بالتحول في المنحى (1) علما أن عند هذه اللحظة $[I_2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ، $[S_4O_6^{2-}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ و $[S_2O_3^{2-}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ، $[I^-] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

الحل



2 - خارج التفاعل في المنحى (1) هو : $Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{(5.10^{-3})^2 \cdot (2.10^{-4})}{(10^{-3}) \cdot (2.10^{-3})^2} = 125$

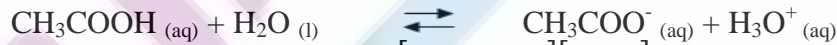
مثال 2

نعتبر التفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء

- 1 - أكتب معادلة التفاعل .
- 2 - أحسب عند اللحظة خارج التفاعل المقرون بالتحول في المنحى (1) علما أن عند هذه اللحظة $[H_3O^+] = 3,9810^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ، $[CH_3COOH] = 9,6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ و $[CH_3COO^-] = 3,9810^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

الحل

1 - معادلة التفاعل :



2 - تعبير خارج التفاعل في المنحى (1) هو : $Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

لا نعتبر الماء H_2O لأنه مذيب و يوجد بكميات كبيرة

2 - حالة أجسام تحتوي على أجسام صلبة

أ - مثال 1



تعبير خارج التفاعل في المنحى (1) : $Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$

ب - مثال 2



تعبير خارج Q_r في المنحى (1) : $Q_r = \frac{1}{[Fe^{3+}][HO^-]^3}$

ج - مثال 3



تعبير خارج Q_r في المنحى (1) : $Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2}$

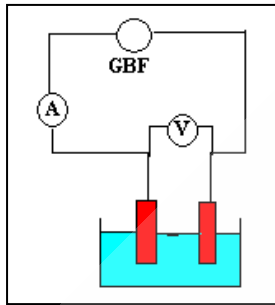
3 - خارج التفاعل عند حالة التوازن

1.3 - تعريف

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

2.3 - تحديد خارج التفاعل Or.eq بواسطة قياس الموصلية**أ - نشاط تجريبي**

نغمر خلية قياس الموصلية ، المتكونة من صفيحتي نحاس ، في محلول مائي S لحمض الإيثانويك تركيزه $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



- 1 - ما القيم التي يشير إليها كل من الأمبيرمتر و الفولطمتر ؟
- 2 - علما أن المسافة بين صفيحتي النحاس هي $d = 8 \text{ cm}$ و مساحة الصفيحة المغمورة في المحلول هي $S = 20 \text{ cm}^2$ أوجد موصلية الجزء من المحلول المحصور بين الإليكترودين .
- 3 - أنشئ جدول التقدم و حدد في حالة التوازن التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المتدابة .
- 4 - استنتج قيمة خارج التفاعل .

نعطي عند 25°C : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ و $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

ب - استثمار

$$U = 2 \text{ V} , I = 0,76 \text{ mA} - 1$$

$$\sigma = G \cdot \frac{l}{S} = 3,8 \cdot 10^{-4} \frac{8 \cdot 10^{-2}}{20 \cdot 10^{-4}} = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^{-1} . G = \frac{I}{U} = \frac{0,76 \cdot 10^{-3}}{2} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ S} - 2$$

- 3

| معادلة التفاعل | | | | التقدم | الحالة |
|--|-------|-------|-------|--------|-----------------|
| $\text{HCOOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$ | | | | 0 | الحالة البدئية |
| كميات المادة | | | | x | خلال التحول |
| n_i | بوفرة | 0 | 0 | 0 | |
| $n_i - X$ | بوفرة | X | X | x | |
| $n_i - X_f$ | بوفرة | X_f | X_f | X_f | الحالة النهائية |

من العلاقة $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) [\text{H}_3\text{O}^+]$ نستنتج عند التوازن

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{X_f}{V} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{15,2 \cdot 10^{-3}}{(4,09 + 35) \cdot 10^{-3}} = 0,39 \text{ mol.m}^{-3} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}$$

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(3,9 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-2} - 3,9 \cdot 10^{-4}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

(II) ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي**1 - تعريف**

ثابتة التوازن هي خارج التفاعل عند التوازن و نرمز لها ب K

تعبير ثابتة التوازن بالنسبة للتفاعل ذي المعادلة : $a\text{A}_{(\text{aq})} + b\text{B}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons c\text{C}_{(\text{aq})} + d\text{D}_{(\text{aq})}$

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

K ثابتة لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة

2 - أمثلة

$K = 1,6 \cdot 10^{-4}$ تفاعل حمض الميثانويك مع الماء

$K = 1,6 \cdot 10^{-5}$ تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء

$K = 1,3 \cdot 10^{-5}$ تفاعل حمض البروبانويك مع الماء

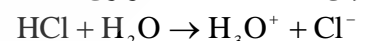
$K = 6,3 \cdot 10^{-5}$ تفاعل حمض البنزويك مع الماء

3 - ثابتة التوازن لتحول كلي

عندما يكون التفاعل كلي فإننا نعبر عن معادلته بسهم واحد في المنحى المباشر $a\text{A}_{(\text{aq})} + b\text{B}_{(\text{aq})} \rightarrow c\text{C}_{(\text{aq})} + d\text{D}_{(\text{aq})}$

و عند نهاية التفاعل يختفي تقريبا المتفاعل المحد الذي يكون تركيزه الفعلي جد صغير مما يؤدي أن ثابتة التوازن K تكون جد كبيرة

إذن كلما كانت ثابتة التوازن لتفاعل كيميائي جد كبيرة ، فإن هذا التفاعل كلي مثال التفاعل بين حمض الكلوريدريك و الماء فهو تفاعل كلي

**4 - ثابتة التوازن في المنحى غير المباشر**

في المنحى المباشر نكتب ثابتة التوازن $K_1 = \frac{[\text{C}]_{\text{éq}}^c \cdot [\text{D}]_{\text{éq}}^d}{[\text{A}]_{\text{éq}}^a \cdot [\text{B}]_{\text{éq}}^b}$ و في المنحى غير المباشر تكون ثابتة التوازن $K_2 = \frac{[\text{A}]_{\text{éq}}^a \cdot [\text{B}]_{\text{éq}}^b}{[\text{C}]_{\text{éq}}^c \cdot [\text{D}]_{\text{éq}}^d}$

ترتبط ثابتتا التوازن K_1 و K_2 العلاقة $K_2 = \frac{1}{K_1}$

مثال: نعتبر تفاعل الترسيب بين أيونات الفضة و أيونات الكلورور $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$ $K_1 = \frac{1}{[Ag^+_{aq}][Cl^-_{aq}]} = 5,5.10^{10}$

نعتبر وجود تفاعل معاكس أي ذوبان كلورور الفضة في الماء و نكتب عند التوازن $K_2 = \frac{1}{K_1} = 1,8.10^{-10}$. بما أن K_2 جد صغيرة فإن

ذوبان كلورور الفضة في الماء جد محدود .

III (الوسائط المؤثرة على نسبة التقدم النهائي Paramètres influant le taux d'avancement final

1 - تأثير الحالة البدئية على نسبة التقدم النهائي Influence de la composition initiale du système

أ - نشاط تجريبي

| المحلول | S ₁ | S ₂ | S ₃ |
|--------------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| C (mol.L ⁻¹) | 5.10 ⁻² | 10 ⁻² | 5.10 ⁻³ |
| σ (mS.m ⁻¹) | 34,3 | 15,3 | 10,7 |

نقيس موصلية ثلاثة محاليل لحمض الإيثانويك ذات تراكيز مختلفة بواسطة مقياس المواصلة و ندون النتائج في الجدول جانبه :

- أحسب نسبة التقدم τ بالنسبة لكل حالة .
- ماذا تستنتج ؟

نعطي عند 25°C $\lambda_{H_3O^+} = 35mS.m^2.mol^{-1}$ و $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09mS.m^2.mol^{-1}$

ب - استثمار

- جدول التقدم

| معادلة التفاعل | | | | التقدم | الحالة |
|---|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| HCOOH _(aq) + H ₂ O _(l) ⇌ HCOO ⁻ _(aq) + H ₃ O ⁺ _(aq) | | | | 0 | الحالة البدئية |
| كميات المادة | | | | x | خلال التحول |
| n _i | بوفرة | 0 | 0 | x | الحالة النهائية |
| n _i - x | بوفرة | x | x | x | |
| n _i - X _f | بوفرة | X _f | X _f | X _f | |

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{\frac{x_f}{V}}{\frac{n_i}{V}} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{\sigma}{(\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}) \cdot C}$$

| المحلول | S ₁ | S ₂ | S ₃ |
|---------|----------------|----------------|----------------|
| τ | 0,018 | 0,039 | 0,054 |

- تتعلق نسبة التقدم النهائي τ بالحالة البنية للمجموعة فكلما كانت التراكيز صغيرة ، كلما كانت نسبة التقدم النهائي كبيرة .

2 - تأثير ثابتة التوازن على نسبة التقدم النهائي Influence de la constante d'équilibre

مثال بسيط: $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$

ثابتة التوازن : $K = \frac{[C]_{eq} \cdot [D]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}}$

باستعمال متفاعلات لها نفس التركيز البدئي C . $(n(A)_0 = n(B)_0)$

جدول التقدم

| معادلة التفاعل | $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$ | | | |
|-----------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| حالة المجموعة | التقدم | كميات المادة | | |
| الحالة البدئية | 0 | n(A) ₀ | n(B) ₀ | n(C) ₀ = 0 n(D) ₀ = 0 |
| الحالة النهائية | X _{éq} | n(A) ₀ - X _{éq} | n(B) ₀ - X _{éq} | X _{éq} X _{éq} |

نسبة التقدم : $\tau = X_{éq} / X_{max}$ أي $X_{éq} = \tau \cdot X_{max} = \tau \cdot n(A)_0$

$$K = \frac{\frac{\tau \cdot X_{max}}{V} \cdot \frac{\tau \cdot X_{max}}{V}}{\left(\frac{n(A)_0 - \tau \cdot X_{max}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n(B)_0 - \tau \cdot X_{max}}{V}\right)} = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C^2 (1 - \tau)^2} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2}$$

$$\tau = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{K}}} \leftarrow \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{K}} + 1 \leftarrow \sqrt{K} = \frac{\tau}{1 - \tau} = \frac{1}{\frac{1}{\tau} - 1}$$

كل زيادة في ثابتة التوازن تؤدي إلى نقصان قيمة المقام أي الزيادة في قيمة نسبة التقدم τ .
كلما كانت ثابتة التوازن كبيرة ، كلما كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة .