

حالة توازن مجموعة كيميائية

الدرس الرابع

Etat d'équilibre d'un système chimique

I. خارج التفاعل.

1. خارج التفاعل Q_r :

أ. تعريف:

نعتبر التحول الكيميائي المحدود المعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية: $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$ بحيث A و B و C و D أنواع كيميائية، و a و b و c و d معاملات ستوكيومترية.

نعبر عن خارج التفاعل Q_r عند لحظة معينة بالعلاقة التالية:

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

بحيث أن Q_r مقدار بدون وحدة، و [A] يمثل عدد بدون وحدة مساويا للقيمة العددية لتركيز النوع الكيميائي A معبر عنه بوحدة (mol.L^{-1}) .

ملحوظات:

- في تعبير Q_r لا تمثل سوى الأنواع الكيميائية المذابة في المحلول.
- لا تعتبر الأنواع الكيميائية الصلبة (s) و الرواسب (s) و الغازات (g) في خارج التفاعل، حيث تمثل بـ 1.
- في محلول يلعب فيه الماء دور مذيب يكون $[H_2O] = 1$.

أمثلة

خارج التفاعل Q_r	معادلة التفاعل
$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [HCOOH]}{[CH_3COOH] \cdot [HCOO^-]}$	$CH_3CO_2H(aq) + HCO_2^-(aq) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(aq) + HCO_2H(aq)$
$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$
$Q_r = \frac{[I_2] \cdot [SO_4^{2-}]^2}{[I^-]^2 \cdot [S_2O_8^{2-}]}$	$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightleftharpoons I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$
$Q_r = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$	$Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$
$Q_r = \frac{1}{[Cu^{2+}] \cdot [HO^-]^2}$	$Cu^{2+}(aq) + 2HO^-(aq) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$

ب. تطبيق 1:

الأسئلة

C_6H_5COOH و محلول إيتانوات الصوديوم

نعتبر التفاعل الكيميائي بين حمض البنزويك

$(Na^+ + CH_3COO^-)$.

عند اللحظة $t=0$ نمزج 10mmol من حمض البنزويك مع 20mmol من إيتانوات الصوديوم.

- أكتب معادلة تفاعل حمض - قاعدة.
- أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل.
- أعط تعبير خارج التفاعل، ثم أوجد العلاقة بينه و بين تقدم التفاعل x.
- أحسب خارج التفاعل عندما يكون $x_1=2\text{mmol}$ و $x_2=4\text{mmol}$. ماذا تستنتج؟

الأجوبة

(1) معادلة التفاعل حمض - قاعدة:



(2) الجدول الوصفي:

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة
كميات المادة بالمول (mol)					
0,01	0,02	0	0	0	البدئية
0,01 - x	0,02 - x	x	x	x	الوسطية
0,01 - x _{max}	0,02 - x _{max}	x _{max}	x _{max}	x _{max}	القصوىة
0,01 - x _f	0,02 - x _f	x _f	x _f	x _f	النهائية

(3) تعبير خارج التفاعل بدلالة x:

$$Q_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{0,01-x}{V} \times \frac{0,02-x}{V}} = \frac{x^2}{(0,01-x) \cdot (0,02-x)}$$

(4) حساب خارج التفاعل عندما يكون x₁=2mmol : Q_{r1}= 0,0278

حساب خارج التفاعل عندما يكون x₂=4mmol : Q_{r2}= 0,1667

نلاحظ أنه كلما ازدادت قيمة تقدم التفاعل ارتفعت قيمة خارج التفاعل.

2. خارج التفاعل عند التوازن:

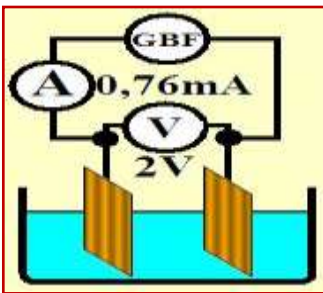
أ. تعريف:

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

خارج التفاعل عند التوازن Q_{r,éq} هو القيمة التي يأخذها خارج التفاعل Q_r عندما تكون المجموعة الكيميائية في حالة توازن، أي عندما تبقى التراكيز الفعلية للأنواع الكيميائية ثابتة، و يمكن تحديدها إما فيزيائيا أو كيميائيا.

نعبر عن خارج التفاعل عند التوازن Q_{r,éq} بالعلاقة التالية:

ب. تحديد خارج التفاعل عند التوازن بواسطة قياس الموصلية:



(S) نغمر خلية قياس الموصلية المكونة من صفيحتي نحاس، في محلول مائي لحمض الإيثانويك CH₃COOH ذو التركيز C=10⁻² mol/L.

معطيات: λ_{H₃O⁺} = 35 mS.m².mol⁻¹ و λ_{CH₃COO⁻} = 4,09 mS.m².mol⁻¹

(1) حدد القيم التي يشير إليها كل من الفولطمتر و الأمبيرمتر.

القيمة التي يشير إليها الفولطمتر هي U=2V القيمة التي يشير إليها الأمبيرمتر هي I=0,76mA.

(2) علما أن المسافة بين صفيحتي النحاس هي L=8cm و مساحة الصفيحة المغمورة في المحلول (S) هي S=20cm².

أوجد موصلية الجزء من المحلول المحصور بين الصفيحتين.

لدينا: $G = \frac{I}{U} = \sigma \times \frac{S}{L} \Leftrightarrow \sigma = \frac{I}{U} \times \frac{L}{S} = \frac{0,76 \cdot 10^{-3} \times 8 \cdot 10^{-2}}{2 \times 20 \cdot 10^{-4}} = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$

(3) أنشئ جدول التقدم و حدد في حالة التوازن التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة.

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة
كميات المادة بالمول (mol)					
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$					
n _i	وافر	0	0	0	البدئية
n _i - X		X	X	X	الوسطية
n _i - X _{éq}		X _{éq}	X _{éq}	X _{éq}	التوازن

لتحديد التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المذابة عند التوازن يجب أن نحدد أولاً $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ باعتماد الموصلية. لدينا من خلال الجدول الوصفي نستنتج أن تركيز $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = x_{\text{éq}} / V$. أي أن الموصلية عند التوازن هي:

$$\sigma_{\text{éq}} = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

و منه:

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma_{\text{éq}}}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})} = \frac{1,52 \cdot 10^{-2}}{(35+4,09) \cdot 10^{-3}} = 0,39 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{و منه:}$$

$$[CH_3COOH]_{\text{éq}} = \frac{n_i - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{n_i}{V} - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = C - [H_3O^+]_{\text{éq}} = 0,01 - 3,9 \cdot 10^{-4}$$

$$[CH_3COOH]_{\text{éq}} = 9,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{أي:}$$

(4) استنتج قيمة خارج التفاعل عند التوازن.

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{(3,9 \cdot 10^{-4})^2}{9,61 \cdot 10^{-3}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \quad \text{لدينا:}$$

II. ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي.

1. تعريف:

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل كيميائي هي قيمة خارج التفاعل عند حالة التوازن للمجموعة الكيميائية، وهي مقدار بدون وحدة، و نكتب:

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

ملحوظات:

- تتعلق ثابتة التوازن K بمعادلة التفاعل.
- تتعلق ثابتة التوازن K بدرجة حرارة الخليط التفاعلي.
- لا تتعلق ثابتة التوازن K بالتركيب البدئي للمجموعة الكيميائية.

2. ثابتة التوازن لتحول كلي:

عندما يكون التفاعل الكيميائي كلياً فإننا نعبر عن معادلة التفاعل بسهم واحد في المنحى المباشر، وعند نهاية التفاعل يختفي تقريباً المتفاعل المحد الذي يكون تركيزه الفعلي جد صغير عند التوازن، مما يجعل من ثابتة التوازن K تكون جد كبيرة ($K > 10^4$).

إذن كلما كانت ثابتة التوازن لتفاعل كيميائي جد كبيرة، فإن هذا التفاعل هو تفاعل كلي.

3. ثابتة التوازن لتحول غير كلي:

نعتبر التحول الكيميائي المحدود المعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية: $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$ بحيث K_1 ثابتة التوازن الموافقة للمنحى المباشر و K_2 ثابتة التوازن الموافقة للمنحى المعاكس.

العلاقة التي تجمع بين كل من K_1 ثابتة التوازن الموافقة للمنحى المباشر و K_2 ثابتة التوازن الموافقة للمنحى المعاكس، هي:

$$K_2 = \frac{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d} \quad \text{و} \quad K_1 = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b} \quad \text{لدينا:}$$

$$K_2 = \frac{1}{K_1} \quad \text{و بالتالي يمكن أن نستنتج أن:}$$

4. تطبيق 2:

الأسئلة

- نعتبر تفاعل الترسيب بين أيونات الفضة و أيونات الكلورور التالي: $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$ ذو $K = 5,5.10^{10}$.
- أكتب تعبير K بدلالة التراكيز المولية لأنواع الكيمائية. ماذا يمكن قوله عن هذا التفاعل؟
 - أحسب K' ثابتة التوازن المقرونة بذويان كلورور الفضة الصلب في الماء.
 - ماذا تستنتج عن هذا التفاعل؟

الأجوبة

- تعبير K بدلالة التراكيز المولية لأنواع الكيمائية: $K = \frac{1}{[Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}}}$
نلاحظ أن $K > 10^4$ ومنه فإن تفاعل ترسيب كلورور الفضة تفاعل كلي.
- معادلة ذوبان $AgCl(s)$ في الماء هي: $AgCl(s) + H_2O(l) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$
ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي:
$$K' = [Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}} = \frac{1}{K} = \frac{1}{5,5.10^{10}} = 1,81.10^{-11}$$
- نلاحظ أن K' صغيرة جدا و منه فإن تفاعل ذوبان كلورور الفضة في الماء تفاعل غير كلي.

III. العوامل المؤثرة على نسبة التقدم النهائي لتفاعل كيميائي.

1. تأثير الحالة البدئية:

أ. نشاط تجريبي 1:

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

نقيس موصلية ثلاث محاليل لحمض الإيثانويك ذات تراكيز مختلفة بواسطة مقياس المواصلة، و ندون النتائج في الجدول التالي:

معطيات:
 $\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ و $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

(1) أحسب نسبة التقدم τ بالنسبة لكل حالة.

معادلة التفاعل		كميات المادة بالمول (mol)		التقدم	الحالة
$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O(l) \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$		0	0	0	البدئية
C.V	توزيع	x	x	x	عند اللحظة t
C.V - x		x _{max}	x _{max}	x _{max}	القصوية
C.V - x _{max}		x _f	x _f	x _f	النهائية
C.V - x _f					

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

S3	S2	S1	المحلول
0,054	0,039	0,018	نسبة التقدم τ

(2) ماذا تستنتج؟

تتعلق نسبة التقدم النهائي τ بالحالة البدئية للمجموعة.

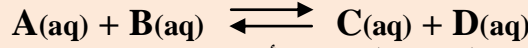
ب. خلاصة:

تتعلق نسبة التقدم النهائي τ بالحالة البدئية للمجموعة، فكلما كانت التراكيز صغيرة كلما كانت τ كبيرة جدا.

2. تأثير ثابتة التوازن:

أ. نشاط تجريبي 2:

نعتبر التفاعل الكيميائي الحاصل بين النوعين الكيميائيين A و B و العبر عنه بمعادلة التفاعل التالية:



بحيث تم استعمال متفاعلات لها نفس التركيز البدئي C أي: $n_0(A) = n_0(B)$

(1) أتمم ملاً الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

معادلة التفاعل						
A(aq)	+ B(aq)	\rightleftharpoons	C(aq)	+ D(aq)		
كميات المادة بالمول (mol)					التقدم	الحالة
$n_0(A)$	$n_0(B)$	0	0	0	0	البدئية
$n_0(A) - x$	$n_0(B) - x$	x	x	x	x	عند اللحظة t
$n_0(A) - x_{max}$	$n_0(B) - x_{max}$	x_{max}	x_{max}	x_{max}	x_{max}	القصوىة
$n_0(A) - x_{\acute{e}q}$	$n_0(B) - x_{\acute{e}q}$	$x_{\acute{e}q}$	$x_{\acute{e}q}$	$x_{\acute{e}q}$	$x_{\acute{e}q}$	التوازن

(2) بين أن تعبير ثابتة التوازن تكتب كما يلي: $K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$ مع نسبة التقدم النهائي.

$$K = \frac{[C]_{\acute{e}q} \cdot [D]_{\acute{e}q}}{[A]_{\acute{e}q} \cdot [B]_{\acute{e}q}} = \frac{\frac{x_{\acute{e}q}}{v} \times \frac{x_{\acute{e}q}}{v}}{\frac{(n_0 - x_{\acute{e}q})}{v} \times \frac{(n_0 - x_{\acute{e}q})}{v}} = \frac{x_{\acute{e}q}^2}{(n_0 - x_{\acute{e}q})^2}$$

و نعلم أن: $\tau = \frac{x_{\acute{e}q}}{x_{max}}$ أي: $x_{\acute{e}q} = \tau \cdot x_{max}$ مع: $x_{max} = n_0$ أي أن: $x_{\acute{e}q} = \tau \cdot n_0$

$$K = \frac{(\tau \cdot n_0)^2}{(n_0 - \tau \cdot n_0)^2} = \frac{(\tau)^2 \times (n_0)^2}{(n_0)^2 (1 - \tau)^2} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2}$$

(3) استنتج أن: $\tau = \frac{1}{1 + \sqrt{K}}$

$$\tau = \frac{1}{1 + \sqrt{K}} \Leftrightarrow \sqrt{K} = \frac{\tau}{1 - \tau} \Leftrightarrow K = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2} = \left(\frac{\tau}{1 - \tau}\right)^2$$

(4) ماذا تستنتج؟

تتعلق نسبة التقدم النهائي τ بالثابتة التوازن للمجموعة.

ب. خلاصة:

تتعلق نسبة التقدم النهائي τ بالثابتة التوازن للمجموعة، فكلما ازدادت قيمة ثابتة التوازن كلما زادت τ .