



الثانية باك لوريا  
الكيمياء

# حالة توازن مجموعة كيميائية

## Etat d'équilibre d'un système chimique

الجزء الثاني :  
التحولات غير الكلية  
لمجموعة كيميائية  
الوحدة 4  
4 س / 5 س

### 1- خارج التفاعل $Q_r$ :

خارج التفاعل  $Q_r$  مقدار يميز مجموعة كيميائية في حالة معينة . وبالتالي تتبع تطور المجموعة .

#### 1-1- تعريف :

نعتبر التفاعل المحدود النمذج بالتفاعل التالي :

$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$$

حيث توجد المتفاعلات ( A و B ) والنواتج ( C و D ) في محلول مائي و  $\alpha$  ،  $\beta$  ،  $\gamma$  ،  $\delta$  معاملات تناسبية .

نسمي **خارج التفاعل  $Q_r$**  في حالة معينة للمجموعة الكيميائية ، المقدار المعبر عنه بالعلاقة :

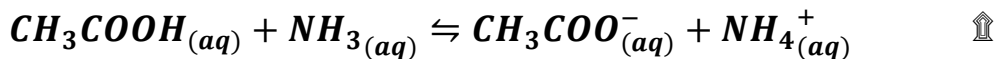
$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

وهو مقدار بدون وحدة

حيث [X] يمثل العدد الذي يقيس التركيز المولي الفعلي لـ X ، معبر عنه بالوحدة  $mol.L^{-1}$  .  
لا تتدخل في تعبير  $Q_r$  إلا التركيزات المولية الفعلية للأنواع المذابة فقط .

### 1-2- أمثلة في حالة وسط متجانس :

المحلول المائي خليط متجانس ، يلعب فيه الماء دور المذيب و نأخذ  $[H_2O] = 1 mol.L^{-1}$  في تعبير خارج التفاعل .



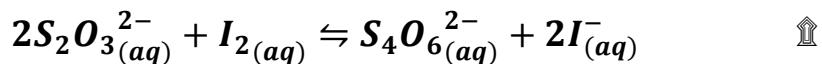
$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}] \cdot [NH_4^+_{(aq)}]}{[CH_3COOH_{(aq)}] \cdot [NH_{3(aq)}]}$$

خارج التفاعل هو :



$$Q_r = \frac{[HCOO^-_{(aq)}] \cdot [H_3O^+_{(aq)}]}{[HCOOH_{(aq)}]}$$

خارج التفاعل هو :



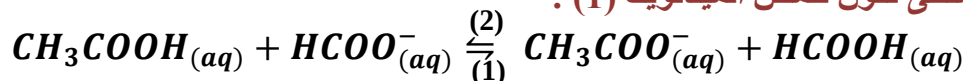
$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}_{(aq)}] \cdot [I^-_{(aq)}]^2}{[S_2O_3^{2-}_{(aq)}]^2 [I_{2(aq)}]}$$

خارج التفاعل هو :

#### ملحوظة :

نعتبر مجموعة مكونة من حمض الإيثانويك وأيونات الإيثانوات وحمض الميثانويك و أيونات الميثانوات ، يمكن لهذه المجموعة أن تتطور في منحنيين :

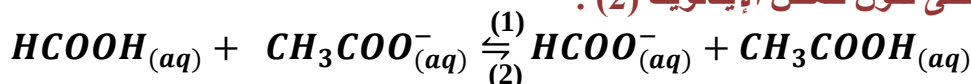
✍ منحنى تكون حمض الميثانويك (1) :



$$Q_{r1} = \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}] \cdot [HCOOH_{(aq)}]}{[CH_3COOH_{(aq)}] \cdot [HCOO^-_{(aq)}]}$$

خارج التفاعل هو :

✍ منحنى تكون حمض الإيثانويك (2) :



$$Q_{r2} = \frac{[HCOO^-_{(aq)}] \cdot [CH_3COOH_{(aq)}]}{[CH_3COO^-_{(aq)}] \cdot [HCOOH_{(aq)}]}$$

خارج التفاعل هو :

بصفة عامة ، يتعلق خارج التفاعل بمنحنى كتابة معادلة التفاعل .

بالنسبة لتفاعلين عكوسين ، يساوي خارج تفاعل  $Q_{r1}$  لمنحنى معين مقلوب خارج تفاعل  $Q_{r2}$

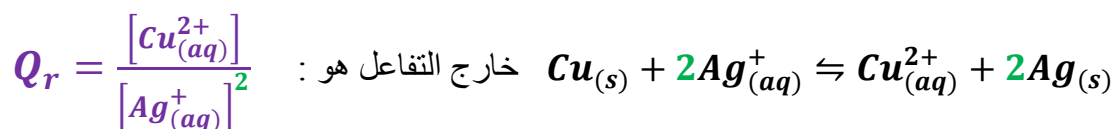
$$Q_{r1} = \frac{1}{Q_{r2}} \quad \text{لمنحنى التفاعل المعاكس :}$$

### 3-1- أمثلة في حالة وسط غير متجانس :

بالنسبة لجسم صلب  $X$  في محلول نأخذ اصطلاحاً  $[X] = 1$  وبالتالي لا يظهر في تعبير  $Q_r$  .

مثال :

✍ أكسدة فلز النحاس  $Cu_{(s)}$  بأيونات الفضة  $Ag^+_{(aq)}$  .



✍ ترسيب فوسفات الكالسيوم  $Ca_3(PO_4)_2_{(s)}$  .



### تطبيق :

تحتوي مجموعة كيميائية ، حجمها  $V = 20 \text{ mL}$  في البداية على  $n_i(I^-) = 2.10^{-4} \text{ mol}$  من أيونات اليودور و  $n_i(S_2O_8^{2-}) = 5.10^{-5} \text{ mol}$  من بيروكسو ثنائي كبريتات ، فيحدث تفاعل بطيء معادلته :

$$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$$

- 1- اعط تعبير خارج التفاعل  $Q_r$  .
- 2- عبر عن تراكيز المتفاعلات و النواتج بدلالة تقدم التفاعل  $x$  و كميات مادتها البدئية . استنتج تعبير  $Q_r$  بدلالة  $x$  .

- 3- احسب  $Q_r(t=0)$  و  $Q_r(t_{1/2})$  حيث  $x(t_{1/2}) = 2.5.10^{-5} \text{ mol}$  .

### الحل :

$$Q_r = \frac{[I_{2(aq)}] \cdot [SO_4^{2-}]^2}{[I^-]_{(aq)}^2 [S_2O_8^{2-}]_{(aq)}} \quad \text{1- خارج التفاعل}$$

-2

| كميات المادة بالمول |                          |                      |                                 | معادلة التفاعل |                 |
|---------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------|-----------------|
|                     |                          |                      |                                 | التقدم         | حالة المجموعة   |
| $2I^-_{(aq)}$       | $+ S_2O_8^{2-}_{(aq)}$   | $\rightleftharpoons$ | $I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$ | 0              | الحالة البدئية  |
| $n_i(I^-)$          | $n_i(S_2O_8^{2-})$       | 0                    | 0                               | $x(t)$         | خلال التحول     |
| $n_i(I^-) - 2x$     | $n_i(S_2O_8^{2-}) - x$   | x                    | 2x                              | $x_f$          | الحالة النهائية |
| $n_i(I^-) - 2x_f$   | $n_i(S_2O_8^{2-}) - x_f$ | $x_f$                | $2x_f$                          |                |                 |

لدينا  $[SO_4^{2-}] = \frac{2x}{V}$  و  $[I_2] = \frac{x}{V}$  و  $[S_2O_8^{2-}] = \frac{n_i(S_2O_8^{2-}) - x}{V}$  و  $[I^-] = \frac{n_i(I^-) - 2x}{V}$

$$Q_r = \frac{\frac{x}{V} \cdot (\frac{2x}{V})^2}{(\frac{n_i(I^-) - 2x}{V})^2 (\frac{n_i(S_2O_8^{2-}) - x}{V})} = \frac{4x^3}{(n_i(I^-) - 2x)^2 \cdot (n_i(S_2O_8^{2-}) - x)}$$

لدينا  $Q_r(t=0) = 0$  إذن  $x(t=0) = 0$

$$Q_r(t_{1/2}) = \frac{4x(t_{1/2})^3}{(n_i(I^-) - 2x(t_{1/2}))^2 \cdot (n_i(S_2O_8^{2-}) - x(t_{1/2}))}$$

$$Q_r(t_{1/2}) = \frac{4(2,5 \cdot 10^{-5})^3}{(2 \cdot 10^{-4} - 2 \times 2,5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot (5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-5})} = 0,11$$

### 4-1- خارج التفاعل عند حالة التوازن :

#### 1-4-1 تعريف :

نسمي خارج التفاعل عند التوازن  $Q_{r,eq}$  ، القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما تكون المجموعة المدروسة في حالة توازن حيث تبقى التراكيز المولية لجميع الأنواع الكيميائية المكونة لهذه المجموعة ثابتة خلال الزمن .

### ملحوظة :

يمكن تحديد هذه التراكيز بواسطة تقنيات مختلفة : قياس الموصلة - قياس  $pH$  - المعايرة ....

#### 2-4-1 تحديد $Q_{r,eq}$ بواسطة قياس الموصلة :

**تذكير :** الموصلة  $G$  لعمود محلول إلكتروليتي هي  $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$  و  $G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$  حيث  $S$  مساحة صفيحة خلية القياس و  $L$  المسافة بين صفيحتي الخلية  $\sigma$  موصلية المحلول مع  $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$  و  $\lambda_i$  الموصلية المولية الأيونية

نغمر خلية قياس الموصلة في حجم  $V$  لمحلول  $S$  لحمض الإيثانويك تركيزه  $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

، فنجد قيمة موصلية هذا المحلول ، عند  $25^\circ C$  هي :  $\sigma = 343 \mu S \cdot cm^{-1}$  .

أ - حدد في حالة التوازن ، التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة .

عند  $25^\circ C$  :  $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  و  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

| معادلة التفاعل      |              |                    |                 | حالة المجموعة |                 |
|---------------------|--------------|--------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| كميات المادة بالمول |              |                    |                 | التقدم        | الحالة البدئية  |
| $CH_3COOH_{(aq)}$   | $H_2O_{(l)}$ | $CH_3COO^-_{(aq)}$ | $H_3O^+_{(aq)}$ | 0             | 0               |
| $n_0$               | بوفرة        | 0                  | 0               | x(t)          | خلال التحول     |
| $n_0 - x$           | بوفرة        | x                  | x               | $x_f$         | الحالة النهائية |
| $n_0 - x_f$         | بوفرة        | $x_f$              | $x_f$           |               |                 |

لدينا  $\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-]$

من خلال الجدول الوصفي لدينا  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [CH_3COO^-]_{\text{éq}}$

إذن  $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) [H_3O^+]_{\text{éq}}$

وبالتالي  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{343.10^{-6}.10^2}{(35+4,09).10^{-3}} = 0,88 \text{ mol. m}^{-3}$

$[CH_3COOH_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_{\text{éq}} = 5.10^{-2} - 8,8.10^{-4}$

$[CH_3COOH_{(aq)}]_{\text{éq}} = 4,9.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

ب - استنتج قيمة خارج التفاعل  $Q_{r,\text{éq}}$  عند التوازن .

إذن  $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}. [CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH_{(aq)}]_{\text{éq}}} = \frac{8,8.10^{-4} \times 8,8.10^{-4}}{4,9.10^{-2}} = 1,58.10^{-5}$

## 2- ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي :

### 1-2- تأثير الحالة البدئية على خارج التفاعل في حالة التوازن :

نقيس الموصلية  $\sigma$  لمحاليل حمض الإيثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة ، عند

درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$  ، فجد النتائج التالية

|               |               |               |                                     |
|---------------|---------------|---------------|-------------------------------------|
| $1,0.10^{-3}$ | $5,0.10^{-2}$ | $1,0.10^{-2}$ | <b>C (mol / L)</b>                  |
| 4,7           | 10,7          | 15,3          | <b><math>\sigma</math> (mS / m)</b> |

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

عند  $25^\circ\text{C}$  :  $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS. m}^2. \text{mol}^{-1}$  و  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS. m}^2. \text{mol}^{-1}$

لدينا  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [CH_3COO^-]_{\text{éq}}$  إذن  $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) [H_3O^+]_{\text{éq}}$

وبالتالي  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$  إذن  $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}. [CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH_{(aq)}]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{C - [H_3O^+]_{\text{éq}}}$

ندون النتائج في الجدول التالي :

|                |                |                |                                                    |
|----------------|----------------|----------------|----------------------------------------------------|
| $1,0.10^{-3}$  | $5,0.10^{-2}$  | $1,0.10^{-2}$  | <b>C (mol / L)</b>                                 |
| 4,7            | 10,7           | 15,3           | <b><math>\sigma</math> (mS / m)</b>                |
| $0,12.10^{-3}$ | $0,27.10^{-3}$ | $0,39.10^{-3}$ | <b><math>[H_3O^+]_{\text{éq}}</math> (mol / L)</b> |
| $1,56.10^{-5}$ | $1,54.10^{-5}$ | $1,58.10^{-5}$ | <b><math>Q_{r,\text{éq}}</math></b>                |

ب- ماذا تستنتج ؟

بصفة عامة ، لا تتعلق قيمة خارج التفاعل عند التوازن  $Q_{r,\text{éq}}$  بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية .

## 2-2- ثابتة التوازن :

نقرن بكل معادلة تفاعل ثابتة تسمى **ثابتة التوازن K**. في حالة التوازن يأخذ خارج التفاعل  $Q_{r,eq}$  قيمة ثابتة التوازن  $K$  أي  $K = Q_{r,eq}$ . بالنسبة لتفاعل في محلول مائي المعبر عنه



$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^{\gamma} [D]_{eq}^{\delta}}{[A]_{eq}^{\alpha} [B]_{eq}^{\beta}}$$

تكتب ثابتة التوازن على الشكل التالي :

تتعلق قيمة ثابتة التوازن  $K$  فقط **بطبيعة المتفاعلات و بدرجة الحرارة**.

العلاقة بين ثابتتي التوازن  $K_1$  و  $K_2$  لتفاعلين يحدثان في منحنيين متعاكسين هي :  $K_1 = \frac{1}{K_2}$

نعتبر التفاعل كليا إذا كان  $K > 10^4$ .

## 3- نسبة التقدم النهائي في حالة التوازن :

### 1-3- تأثير الحالة البدئية :

نقيس الموصلية  $\sigma$  لثلاث محاليل من حمض الإيثانويك ذات تراكيز مختلفة عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$ .

|                     |                     |                     |                                     |
|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|
| $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $5,0 \cdot 10^{-2}$ | <b>C (mol / L)</b>                  |
| 10,7                | 15,3                | 34,3                | <b><math>\sigma</math> (mS / m)</b> |

ندون النتائج في الجدول :

عند  $25^\circ\text{C}$  :  $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  و  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

أ- أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء .

| معادلة التفاعل                                                                     |       |       |       | حالة المجموعة |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------|-----------------|
| $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ |       |       |       | التقدم        | الحالة البدئية  |
| كميات المادة بالمول                                                                |       |       |       | 0             | 0               |
| $n_0$                                                                              | بوفرة | 0     | 0     | x(t)          | خلال التحول     |
| $n_0 - x$                                                                          | بوفرة | x     | x     | $x_f$         | الحالة النهائية |
| $n_0 - x_f$                                                                        | بوفرة | $x_f$ | $x_f$ |               |                 |

ب- اعط تعبير  $\tau$  بدلالة  $C$  و  $\sigma$  و  $\lambda_{H_3O^+}$  و  $\lambda_{CH_3COO^-}$ .

لدينا  $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$  و من خلال الجدول الوصفي لدينا  $[H_3O^+]_{eq} = [CH_3COO^-]_{eq} = \frac{x_f}{V}$

إذن  $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) [H_3O^+]_{eq}$  وبالتالي  $\sigma = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$

حمض الإيثانويك هو المتفاعل المحد أي  $n_0 - x_{max} = 0$  و بالتالي  $x_{max} = n_0 = C \cdot V$

إذن  $\tau = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{\sigma}{C \cdot (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})}$  ندون النتائج في الجدول التالي :

|                      |                      |                      |                                             |
|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------------|
| $5,0 \cdot 10^{-3}$  | $1,0 \cdot 10^{-2}$  | $5,0 \cdot 10^{-2}$  | <b>C (mol / L)</b>                          |
| 10,7                 | 15,3                 | 34,3                 | <b><math>\sigma</math> (mS / m)</b>         |
| $0,27 \cdot 10^{-3}$ | $0,39 \cdot 10^{-3}$ | $0,88 \cdot 10^{-3}$ | <b><math>[H_3O^+]_{eq}</math> (mol / L)</b> |
| 0,054                | 0,039                | 0,018                | <b><math>\tau</math></b>                    |

ج- ماذا تستنتج ؟

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

### 2-3- تأثير ثابتة التوازن :

نأخذ محلولين حمضين ( $S_1$ ) و ( $S_2$ ) لهما نفس التركيز  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  .  
محلول ( $S_1$ ) لحمض الإيثانويك و محلول ( $S_2$ ) لحمض الميثانويك .

| المحلول | ثابتة التوازن K     | الموصلية $\sigma$ ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) |
|---------|---------------------|----------------------------------------------------------|
| $S_1$   | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | 153                                                      |
| $S_2$   | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 510                                                      |

عند  $25^\circ\text{C}$  :  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  و  $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

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

أ- اكتب معادلة تفاعل كل حمض مع الماء .

حمض الإيثانويك  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

حمض الميثانويك  $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

ب- أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل بين الحمض HA و الماء .

| $\text{HA}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ |       |       |       | معادلة التفاعل |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|----------------|-----------------|
| كميات المادة بالمول                                                                                              |       |       |       | التقدم         | حالة المجموعة   |
| $n_0$                                                                                                            | بوفرة | 0     | 0     | 0              | الحالة البدئية  |
| $n_0 - x$                                                                                                        | بوفرة | x     | x     | x(t)           | خلال التحول     |
| $n_0 - x_f$                                                                                                      | بوفرة | $x_f$ | $x_f$ | $x_f$          | الحالة النهائية |

ج- حدد نسبة التقدم النهائي لكل تفاعل .

لدينا  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$  و من خلال الجدول الوصفي لدينا  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V}$

إذن  $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  وبالتالي  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}}$

الحمض هو المتفاعل المحد أي  $n_0 - x_{\max} = 0$  وبالتالي  $x_{\max} = n_0 = C \cdot V$

وبالتالي  $\tau = \frac{n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+)}{n_0(\text{HA})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C} = \frac{\sigma}{C \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})}$

في المحلول ( $S_1$ ) :  $\tau_1 = \frac{\sigma_1}{C \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})}$  في المحلول ( $S_2$ ) :  $\tau_2 = \frac{\sigma_2}{C \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-})}$

ندون النتائج في الجدول

| نسبة التقدم النهائي $\tau$ | الحمض          |
|----------------------------|----------------|
| 0,039                      | حمض الإيثانويك |
| 0,126                      | حمض الميثانويك |

د- ماذا تستنتج ؟

تتعلق نسبة التقدم النهائي  $\tau$  بثابتة التوازن K ، فكلما كانت ثابتة التوازن كبيرة ، كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة .