هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

خارج التفاعل ، ثابتة التوازن

1) دراسة مثال :

عندما تتواجد أيونات الباريوم $Ba^{2+}_{(aq)}$ و أيونات الإيودات $IO^-_{3(aq)}$ معا ، يتكون راسب إيودات الباريوم حسب المعادلة التالية :

$$Ba^{2+}(aq) + 2\ IO_3^-(aq) \rightleftarrows Ba(IO_3)_2(s)$$

نمزج حجما V من محلول نترات الباريوم $(Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq))$ تركيزه C و نفس الحجم من محلول إيودات البوتاسيوم $(K^+(aq) + IO_3^-(aq))$ تركيزه C' .

جدول التقدم :

معادلة التفاعل			$Ba^{2+}(aq)$	+	$2\ IO_3^-(aq)$	$\rightleftarrows$	$Ba(IO_3)_2(s)$
حالة المجموعة	التقدم	$n(Ba^{2+})$		$n(IO_3^-)$		$n(Ba(IO_3)_2)$	
الحالة البدئية	0	cV		$c'V$		0	
خلال التفاعل	x	$cV - x$		$c'V - 2x$		x	
الحالة النهائية	x_f	$cV - x_f$		$c'V - 2x_f$		x_f	

موصلية الوسط التفاعلي هي :

$$\sigma = \lambda(Ba^{2+})\frac{(cV - x_f)}{2V} + \lambda(IO_3^-)\frac{(c'V - 2x_f)}{2V} + \lambda(NO_3^-)\frac{2cV}{2V} + \lambda(K^+)\frac{c'V}{2V}$$

$$\sigma = -\left(\frac{\lambda(Ba^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(IO_3^-)}{V}\right)x_f + \left(\frac{\lambda(Ba^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(IO_3^-)c'}{2} + \lambda(NO_3^-)c + \frac{\lambda(K^+)c'}{2}\right)$$

$$x_f = \frac{\left[\left(\frac{\lambda(Ba^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(IO_3^-)c'}{2} + \lambda(NO_3^-)c + \frac{\lambda(K^+)c'}{2}\right) - \sigma\right]}{\left(\frac{\lambda(Ba^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(IO_3^-)}{V}\right)}$$

في حالة عدم حدوث تفاعل $x_f = 0$ ، موصلية المحلول تصبح : $\sigma_o = \frac{\lambda(Ba^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(IO_3^-)c'}{2} + \lambda(NO_3^-)c + \frac{\lambda(K^+)c'}{2}$

وبذلك نكتب :

$$x_f = \frac{[\sigma_o - \sigma]}{\left(\frac{\lambda(Ba^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(IO_3^-)}{V}\right)}$$

نستنتج أن قياس موصلية الوسط التفاعلي تمكن من تحديد التقدم النهائي للتفاعل .

ننجز عدة أوساط تفاعلية ، و ندون القياسات في الجدول التالي :

المحلول	$[Ba^{2+}]_i$	$[IO_3^-]_i$	x_f (mol)	x_{max} (mol)	τ
1	$2{,}50.10^{-2}$	$5{,}00.10^{-2}$	$1{,}18.10^{-3}$	$1{,}25.10^{-3}$	0,94
2	$2{,}50.10^{-2}$	$2{,}50.10^{-2}$	$5{,}91.10^{-4}$	$6{,}25.10^{-4}$	0,95
3	$1{,}25.10^{-2}$	$5{,}00.10^{-2}$	$6{,}02.10^{-4}$	$6{,}25.10^{-4}$	0,97
4	$1{,}25.10^{-2}$	$2{,}50.10^{-2}$	$5{,}40.10^{-4}$	$6{,}25.10^{-4}$	0,86

نلاحظ أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل مرتبط بالتراكيز البدئية للمتفاعلات .

اذن هناك علاقة تربط بين نسبة التقدم و التراكيز . فما هي هذه العلاقة ؟

2) خارج التفاعل في حالة معينة :

2 ـ 1) تعريف :

خارج التفاعل Q_r مقدار يميز المجموعة الكيميائية و هي في حالة ما . قيمته خلال التفاعل تدلنا على مدى تقدم التفاعل الجاري ، و تعبيره يتعلق بطبيعة المجموعة .

بانسبة لمجموعة كيميائية مقر تحول كيميائي منمذج بالمعادلة : $\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma C + \delta D$

نعرف خارج التفاعل Q_r بالعلاقة :

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

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

حيث : $[A]$; $[B]$; $[c]$; $[D]$ تمثل التراكيز المولية بوحدة $mo\ell.\ell^{-1}$ المتفاعلات و النواتج ، و $\alpha;\beta;\gamma;\delta$ المعاملات الستوكيومترية الموافقة .

***ملاحظات :**

ـ Q_r مقدار بدون وحدة .

ـ عند حساب Q_r نستعمل في البسط تراكيز النواتج و في المقام تراكيز المتفاعلات مرفقة بأس يمثل المعاملات الستوكيومترية .

ـ يمثل $Q_{r,i}$ خارج التفاعل في الحالة البدئية ، بينما يعبر $Q_{r,f}$ خارج التفاعل في الحالة النهائية .. مما يدل على أن خارج التفاعل Q_r يتغير تبعا لتطور المجموعة الكيميائية .

***اصطلاحات تخص حساب خارج التفاعل :**

ـ سلوك نوع كيميائي مرتبط بالحالة الفيزيائية (صلبة ، سائلة ، غازية أو مميهة) لهذا النوع . في حالة الأنواع المميهة ،يقاس سلوكها بواسطة تراكيزها المولية بوحدة $mo\ell.\ell^{-1}$.

ـ إذا كان النوع هو جزيئة الماء (المذيب) العدد المتخذ لقياس سلوكه هو 1 .

ـ إذا كان النوع صلب غير مذاب ، فإن العدد الذي يقيس سلوكه يساوي 1 .

2 ـ 2) أمثلة :

***في وسط متجانس :**

*على الدوام الماء مقر توازن يسمى التحلل الذاتي البروتوني ، معادلتة تكتب على الشكل :

$$2H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

خارج التفاعل يكتب : $Q_r = [H_3O^+] x [HO^-]$

*حمض الميتانويك يتفاعل مع الماء حسب المعادلة : $HCOOH_{aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

خارج التفاعل هو : $$Q_r = \frac{[HCOO^-]\times[H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

حيث ، عندما نذخل كمية المادة n من حمض الميتانويك في الحجم V من الماء ، خارج التفاعل له التعبير :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)\times\left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{n-x}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)V}$$ مع x تقدم التفاعل .

في الحالة البدئية $(x=0)$ خارج التفاعل منعدم .

في الحالة النهائية و عندما يكون التفاعل كليا $(x=n)$ فإن خارج التفاعل يؤول إلى مالانهاية .

***في وسط غير متجانس :**

عندما نمزج بين محلول يحتوي على أيونات الرصاص (II) وأيونات اليودور ، نلاحظ ترسب ليودور الرصاص الصلب ، حسب المعادلة :

$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightleftarrows PbI_{2(s)}$$

خارج التفاعل يكتب : $$Q_r = \frac{1}{[Pb^{2+}]\times[I^-]^2}$$

3) خارج التفاعل عند التوازن : ثابتة التوازن .

3 ـ 1) خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,éq}$.

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

بصفة عامة تعبيره هو : $$Q_{r,éq} = \frac{[C]^c_{éq}\times[D]^d_{éq}}{[A]^a_{éq}\times[B]^b_{éq}}$$

لتحديد $Q_{r,éq}$ نستعمل عدة تقنيات تجريبية لقياس التراكيز المولية عند التوازن ، نذكر منها :

ـ الموصلية بالنسبة للمجموعات الكيميائية التي تتدخل في تطورها الأيونات .

ـ قياس pH بالنسبة للمجموعات الكيميائية التي تكون مقر تفاعلات حمض ـ قاعدة .

***مثال : دراسة محلول حمض الإيتانويك .**

لنعتبر محلولا لحمض الإيتانويك CH_3COOH تركيزه $C = 1,0x10^{-2}\ mo\ell.\ell^{-1}$.

المجموعة الكيميائية مقرا للتوازن $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

لننشئ الجدول الوصفي لتقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		CH_3COOH + H_2O ⇄ CH_3COO^- + H_3O^+			
حالة المجموعة	التقدم	$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$
الحالة البدئية	0	$1,0.10^{-2}$ V	وافر	0	0
حالة وسيطية	x	$1,0.10^{-2}$ V - x	وافر	x	x
الحالة النهائية	x_f	$1,0.10^{-2}$ V - x_f	وافر	x_f	x_f

تعبير خارج التفاعل هو :
$$Q_{r,éq} = \frac{\left[CH_3COO^-\right]_{éq} \times \left[H_3O^+\right]_{éq}}{\left[CH_3COOH\right]_{éq}}$$

معرفة موصلية المحلول σ تمكن من استنتاج x_f و بذلك التراكيز المولية للأنواع الكيميائية عند التوازن ، و منه $Q_{r,éq}$.

موصلية المحلول لها التعبير :
$$\sigma = \lambda\left(CH_3COO^-\right) \times \left[CH_3COO^-\right] + \lambda\left(H_3O^+\right) \times \left[H_3O^+\right]$$

و منه نكتب :
$$\sigma = \left[\lambda\left(CH_3COO^-\right) + \lambda\left(H_3O^+\right)\right] \times \frac{x_f}{V}$$

لدينا من خلال جداول المعطيات : $\lambda(H_3O^+) = 35\ mS.m^2.mol^{-1}$ و $\lambda(CH_3COO^-) = 4,1\ mS.m^2.mol^{-1}$

قياس موصلية المحلول أعطى النتيجة : $\sigma = 1,6.10^{-2}\ S.m^{-1}$

هذا يمكن من استنتاج :
$$\left[CH_3COO^-\right]_{éq} = \left[H_3O^+\right]_{éq} = \frac{x_f}{V} = \frac{\sigma}{\lambda\left(CH_3COO^-\right) + \lambda\left(H_3O^+\right)} = 4,1.10^{-1}\ mol.m^{-3} = 4,1.10^{-4}\ mol.L^{-1}$$

$$\left[CH_3COOH\right]_{éq} = 1,0.10^{-2} - \frac{x_f}{V} = 9,6\ mol.m^{-3} = 9,6.10^{-3}\ mol.L^{-1}$$

يمكن إذن حساب :
$$Q_{r,éq} = \frac{\left[CH_3COO^-\right]_{éq} \times \left[H_3O^+\right]_{éq}}{\left[CH_3COOH\right]_{éq}} = \frac{\left(4,1.10^{-4}\right)^2}{9,6.10^{-3}} = 1,8.10^{-5}$$

هذه القيمة غير مرتبطة بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية .

3 ـ 2) ثابتة التوازن K .

خارج التفاعل لمجموعة كيميائية عند التوازن ثابتة لا تتعلق بالحالة البدئية للمجموعة . نرمز لها بالحرف K .
$$Q_{r,éq} = K$$

تكون ثوابت التوازن مدونة في جداول ، مثلا :

ـ يتميز توازن حمض مع الماء بثابتة توازن

$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$	$K = 1,6.10^{-4}$
$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$	$K = 1,7.10^{-5}$
$C_6H_5COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows C_6H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$	$K = 6,8.10^{-5}$

ـ تكون يودور الرصاص (II) حسب المعادلة :
$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightleftarrows PbI_{2(s)}$$

له ثابتة التوازن (الترسب) $K = 1,5.10^8$.

ـ تكون يودات الباريوم :
$$Ba^{2+}(aq) + 2\ IO_3^-(aq) \rightleftarrows Ba(IO_3)_2(s)$$

له ثابتة التوازن $K = 6,6.10^8$:
$$\frac{1}{\left[Ba^{2+}(aq)\right]_{éq} \times \left(\left[IO_3^-(aq)\right]_{éq}\right)^2} = K = 6,6.10^8$$

3 ـ 3) تأثير درجة الحرارة :

لنعتبر ذوبان حمض البنزويك :
$$C_6H_5COOH(s) \rightleftarrows C_6H_5COOH(aq)$$

خارج التفاعل عند التوازن له التعبير :
$$Q_{r,éq} = [C_6H_5COOH(aq)]_{éq} = K$$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

أي ارتفاع لدرجة الحرارة يمكن من ذوبان الحمض أكثر ، حيث يمكن أن نحصل على اختفاء كلي ، مما يعني تزايد تركيز حمض البنزويك . و بذلك ترتفع قيمة ثابتة التوازن K .
نستنتج أن ثابتة التوازن ترتفع بارتفاع درجة الحرارة . تناقص درجة الحرارة يؤدي إلى تبلور حمض البنزويك و بالتالي تناقص K . بالنسبة لإيتانوات الصوديوم (CH_3COONa) ، ثابة التوازن تنقص عند ارتفاع درجة الحرارة .

***خلاصة**

ثابتة التوازن K لتفاعل كيميائي
لا تتعلق سوى بدرجة حرارة المجموعة .

4) نسبة التقدم النهائي عند التوازن الكيميائي :

نسبة التقدم النهائي لمجموعة عند التوازن تتعلق بالحالة البدئية و بقيمة ثابتة التوازن ،

لنعتبر بصفة عامة تفاعل حمض $AH_{(aq)}$ مع الماء : $AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

إذا كان C_i هو تركيز الحمض المذخل في الحجم V من الماء ، فإن التقدم الأقصى هو $x_{max} = C_i.V$ و نسبة التقدم النهائي هي $\tau = \frac{x_f}{C_i.V}$.

معادلة التفاعل		AH	+ H_2O	$\rightleftarrows$ A^-	+ H_3O^+
حالة المجموعة	التقدم	$n(AH)$	$n(H_2O)$	$n(A^-)$	$n(H_3O^+)$
الحالة البدئية	0	$c_i\,V$	وافر	0	0
الحالة النهائية	$x_f = \tau\, c_i\, V$	$c_i\,V - x_f = (1-\tau)\, c_i\, V$	وافر	$x_f = \tau\, c_i\, V$	$x_f = \tau\, c_i\, V$

خارج التفاعل عند التوازن يكتب على الشكل :

$$Q_{r,éq} = \frac{[A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

و بذلك نكتب :

$$K = \frac{(c_i\,\tau)\times(c_i\,\tau)}{c_i\,(1-\tau)} = \frac{c_i\,\tau^2}{1-\tau}$$

و بذلك فإن نسبة التقدم النهائي τ حل للمعادلة (من الدرجة الثانية) التالية :

$$\tau^2 + \frac{(\tau-1)K}{c_i} = 0$$

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي تتعلق بثابتة التوازن K و الحالة البدئية (C_i) .

***ملحوظة :**

يمكن أن نعتبر التفاعل كلي إذا كانت نسبة التقدم النهائي أكبر من 99% . بما أن τ مرتبطة ب K و كذلك الحالة البدئية ، فإنه من غير الممكن أن نعطي معيارا متعلقا فقط ب K للتنبؤ بأن التفاعل كلي .
لكن ، غالبا بالنسبة للحالات المدروسة هذه السنة ، إذا كانت ثابتة التوازن أكبر من 10^4 فإن التفاعل يعتبر كليا .

مثال :

. نسبة التقدم النهائي و الحالة البدئية :

نعتبر محلولين (S_1) و (S_2) لحمض البروبانويك ، تركيزهما على التوالي : $C_1 = 10^{-2}\,mo\ell.\ell^{-1}$ و $C_2 = 10^{-3}\,mo\ell.\ell^{-1}$.

نقيس الموصلية لكل محلول فنجد : $\sigma_1 = 143x10^{-4}\,S.m^{-1}$ و $\sigma_2 = 43x10^{-4}\,S.m^{-1}$.

في كل محلول يحدث تفاعل بين حمض البروبانويك و الماء . نعين التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في كل محلول عند التوازن ، ثم نعين النسبة النهائية لتقدم التفاعل في كل حالة .

علما أن : $\lambda(H_3O^+) = 35mS.m^2.mo\ell^{-1}$ و $\lambda(C_2H_5COO^-) = 3,74mS.m^2.mo\ell^{-1}$

معادلة التفاعل : $C_2H_5COOH_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows C_2H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

حسب تعريف موصلية محلول : $\sigma_1 = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+] + \lambda(C_2H_5COO^-).[C_2H_5COO^-]$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

و بما أن : $\left[C_2H_5COO^-\right]_f = \left[H_3O^+\right]_f$

فإن : $\sigma_1 = \lambda(H_3O^+).\left[H_3O^+\right]_f + \lambda(C_2H_5COO^-).\left[C_2H_5COO^-\right]_f = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)).\left[H_3O^+\right]_f$

و منه في المحلول الأول لدينا :

$$\left[H_3O^+\right]_f = \left[C_2H_5COO^-\right]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)} = \frac{143x10^{-4}}{(35+3,74)x10^{-3}} = 3,7x10^{-4}\,mo\ell.\ell^{-1}$$

و $\left[C_2H_5COOH\right]_f = C_1 - \left[C_2H_5COO^-\right]_f = 10^{-2} - 3,7x10^{-4} = 9,63x10^{-3}\,mo\ell.\ell^{-1}$

في المحلول الثاني نحصل على :

$$\left[H_3O^+\right]_f = \left[C_2H_5COO^-\right]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)} = \frac{43x10^{-4}}{(35+3,74)x10^{-3}} = 1,12x10^{-4}\,mo\ell.\ell^{-1}$$

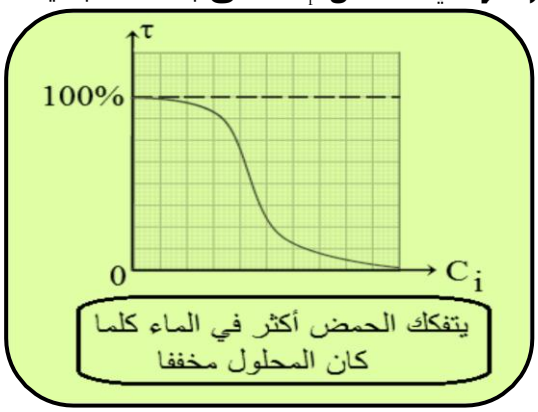
و $\left[C_2H_5COOH\right]_f = C_1 - \left[C_2H_5COO^-\right]_f = 10^{-3} - 1,12x10^{-4} = 8,9x10^{-4}\,mo\ell.\ell^{-1}$

*حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل في كل حالة :

في المحلول (S_1) يكون : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{\left[H_3O^+\right]_f.V}{C_1.V} = \frac{3,7x10^{-4}}{10^{-2}} = 3,7\%$

بنفس الطريقة نحصل في المحلول (S_2) على : $\tau_f = \frac{1,12x10^{-4}}{10^{-3}} = 11,2\%$

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل τ_f تتعلق بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية .



. نسبة التقدم النهائي و ثابتة التوازن :

نعتبر التفاعل الحاصل بين حمض عضوي RCOOH (يمكن أن نرمز له ب AH) و الماء :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ليكن C التركيز المولي للمحلول الذي حجمه V ، إذن : $x_{max} = C.V$

و خارج التفاعل في الحالة النهائية هو $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \frac{x_f}{C.V}$

$$Q_{r;f} = K = \frac{\left[A^-\right]_f.\left[H_3O^+\right]_f}{\left[AH\right]_f} = \frac{\frac{x_f^2}{V^2}}{C - \frac{x_f}{V}} = \frac{x_f^2 / V}{C.V - x_f} = \frac{\tau^2.C^2.V^2 / V}{C.V - \tau.C.V} = \frac{\tau^2.C}{1-\tau}$$

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل تتعلق بثابتة التوازن K .
كلما تزايدت النسبة النهائية للتقدم كلما تزايدت ثابتة التوازن .
بالنسبة ل $K > 10^4$ نحصل على $\tau > 99\%$ و بالتالي يكون التحول كليا .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma