

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

## حالة توازن مجموعة كيميائية

Etat d'équilibre d'un système chimique

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
الله أعلم حليمه درجة الله ورحمه

الثانية باكالوريا  
الكيمياء

### 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 الممندج بالتفاعل التالي :

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

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

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

حيث  $[X]$  يمثل العدد الذي يقيس التركيز المولى الفعلي لـ  $X$  ، معبر عنه بالوحدة  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  . لا تتدخل في تعريف  $Q_r$  إلا التراكيز المولية الفعلية للأنواع المذابة فقط .

### 2- أمثلة في حالة وسط متجانس :

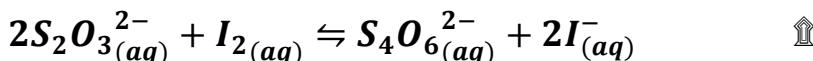
المحلول المائي خليط متجانس ، يلعب فيه الماء دور المذيب و نأخذ  $[H_2O] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  في تعريف خارج التفاعل .



$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}] \cdot [NH_4^+_{(aq)}]}{[CH_3COOH_{(aq)}] \cdot [NH_3_{(aq)}]}$$



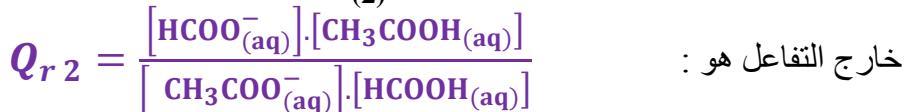
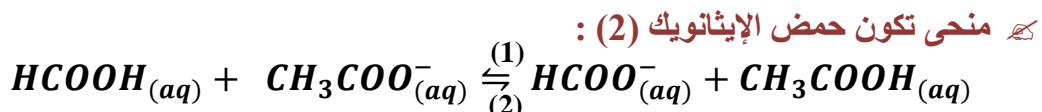
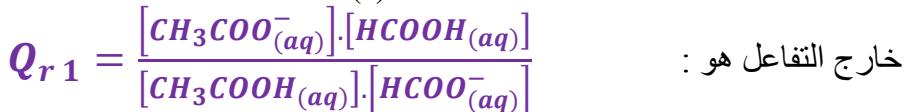
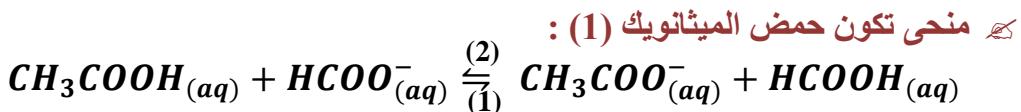
$$Q_r = \frac{[HCOO^-_{(aq)}] \cdot [H_3O^+_{(aq)}]}{[HCOOH_{(aq)}]}$$



$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}_{(aq)}] \cdot [I^-_{(aq)}]^2}{[S_2O_3^{2-}_{(aq)}]^2 \cdot [I_2_{(aq)}]}$$

#### ملحوظة :

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



بصفة عامة ، يتعلق خارج التفاعل بمنحي كتابة معادلة التفاعل .

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

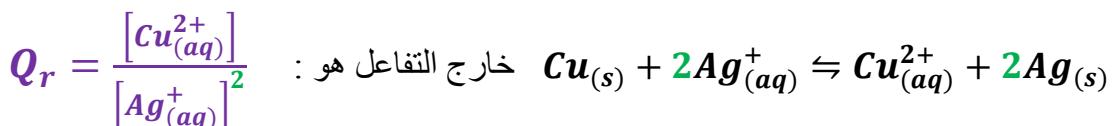
$$\cdot \quad Q_{r1} = \frac{1}{Q_{r2}} \quad \text{لمنحي التفاعل المعاكس :}$$

### 3- أمثلة في حالة وسط غير متجانس :

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

مثال :

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

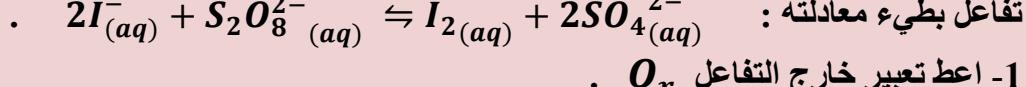


ترسيب فوسفات الكالسيوم  $. Ca_3(PO_4)_{2(s)}$



### تطبيقات :

تحتوي مجموعة كيميائية ، حجمها  $V = 20 \text{ mL}$  في البداية على  $n_i(I^-) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  من أيونات اليودور و  $n_i(S_2O_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  من بيروكسو ثانوي كبريتات ، فيحدث تفاعل بطيء معادلته :



1- اعط بطيء 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  $x(t_{1/2})$  و  $Q_r(t_{1/2})$  حيث  $Q_r(t=0)$

## الحل :

$$Q_r = \frac{[I_{(aq)}] \cdot [SO_4^{2-}]^2}{[I_{(aq)}^-]^2 [S_2O_8^{2-}]}$$

1- خارج التفاعل

-2

معادلة التفاعل				حالة المجموعة	
كميات المادة بالمول				التقدم	الحالة البدئية
$n_i(I^-)$	$n_i(S_2O_8^{2-})$	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i(I^-) - 2x$	$n_i(S_2O_8^{2-}) - x$	x	2x	$x(t)$	خلال التحول
$n_i(I^-) - 2x_f$	$n_i(S_2O_8^{2-}) - x_f$	$x_f$	$2x_f$	$x_f$	الحالة النهائية

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

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

-3- 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- خارج التفاعل عند حالة التوازن :

1-4-1 تعريف :

نسمى 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 المواصلة - قياس  $pH$  - المعايرة ....

2- تحديد  $Q_{r,eq}$  بواسطة قياس المواصلة :

تذكير : المواصلة  $G$  لعمود محلول إلكتروليتي هي  $G = \frac{1}{R} = \frac{S}{L}$  و  $\sigma \cdot G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$  حيث

S مساحة صفيحة خلية القياس و L المسافة بين صفيحتي الخلية

$\sigma$  موصليية محلول مع  $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$  و  $\lambda_i$  الموصليية المولية الأيونية

نغم خلية قياس المواصلة في حجم  $V$  لمحلول  $S$  لحمض الإيثانيك تركيزه  $C = 5,0 \cdot 10^{-2} mol/L$

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

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

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

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدمة	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

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

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

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

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

$$[CH_3COOH_{(aq)}]_{eq} = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_{eq} = 5 \cdot 10^{-2} - 8,8 \cdot 10^{-4}$$

$$[CH_3COOH_{(aq)}]_{eq} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

ب - استنتاج قيمة خارج التفاعل  $Q_{r,eq}$  عند التوازن .

$$Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH_{(aq)}]_{eq}} = \frac{8,8 \cdot 10^{-4} \times 8,8 \cdot 10^{-4}}{4,9 \cdot 10^{-2}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \quad \text{إذن}$$

## 2- ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي :

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

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

درجة الحرارة  $25^\circ C$  ، فنجد النتائج التالية

$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	C (mol / L)
4,7	10,7	15,3	$\sigma$ (mS / m)

أ- حدد التركيز المولى لأيونات الأوكسونيوم في كل محلول ، عند التوازن ، واستنتاج قيمة خارج التفاعل  $Q_{r,eq}$  عند التوازن بالنسبة لكل محلول .

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

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

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

ندون النتائج في الجدول التالي :

$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	C (mol / L)
4,7	10,7	15,3	$\sigma$ (mS / m)
$0,12 \cdot 10^{-3}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \cdot 10^{-3}$	$[H_3O^+]_{eq}$ (mol / L)
$1,56 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$Q_{r,eq}$

ب- ماذما تستنتج ؟

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

## 2- ثابتة التوازن :

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

$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$  : بالمعادلة الكيميائية التالية :

تكتب ثابتة التوازن على الشكل التالي :

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

العلاقة بين ثابت التوازن  $K_1$  و  $K_2$  لتفاعلين يحدثان في منحني متعاكسي هي :

نعتبر التفاعل كلياً إذا كان  $K > 10^4$

### 3- نسبة التقدم النهائي في حالة التوازن :

### 3- تأثير الحالة البدئية :

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

<b>5,0.10<sup>-3</sup></b>	<b>1,0.10<sup>-2</sup></b>	<b>5,0.10<sup>-2</sup></b>	<b>C (mol / L )</b>	ندون النتائج في الجدول :
<b>10,7</b>	<b>15,3</b>	<b>34,3</b>	<b><math>\sigma</math> ( mS / m )</b>	

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

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

معادلة التفاعل			
نوع المجموعة	الناتج	المدخل	الناتج
الناتج	$CH_3COO^-_{(aq)}$	$CH_3COOH_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
المدخل	$H_3O^+_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$CH_3COOH_{(aq)}$
نوع المجموعة	كميات المادة بالمول		
الناتج	0	0	0
المدخل	x	x	x
نوع المجموعة	كميات المادة بالمول		
الناتج	$x_f$	$x_0 - x_f$	$x_0$
المدخل	$x_0$	$x_0 - x$	$x$
نوع المجموعة	كميات المادة بالمول		

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

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

حمض الإيثانويك هو المتفاصل المحدّي  $n_0$  وبالتالي  $n_0 - x_{max} = 0$

$$\tau = \frac{[H_3O^+]_{eq}V}{C.V} = \frac{\sigma}{C.(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})} \quad \text{إذن}$$

<b><math>5,0.10^{-3}</math></b>	<b><math>1,0.10^{-2}</math></b>	<b><math>5,0.10^{-2}</math></b>	<b>C (mol / L)</b>
<b>10,7</b>	<b>15,3</b>	<b>34,3</b>	<b><math>\sigma</math> ( mS / m )</b>
<b><math>0,27.10^{-3}</math></b>	<b><math>0,39.10^{-3}</math></b>	<b><math>0,88.10^{-3}</math></b>	<b><math>[H_3O^+]</math>éq (mol / L)</b>
<b>0,054</b>	<b>0,039</b>	<b>0,018</b>	<b><math>\tau</math></b>

### ج- ماذا تستنتج ؟

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

### 3-2- تأثير ثابتة التوازن :

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

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

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

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

أ- اكتب معادلة تفاعل كل حمض مع الماء .



بـ. أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل بين الحمض  $HA$  و الماء .

$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$				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

جـ- حدد نسبة التقدم النهائي لكل تفاعل .

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

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}} \quad \text{وبالتالي} \quad \sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-})[H_3O^+]_{eq}$$

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

$$\tau = \frac{n_{eq}(H_3O^+)}{n_0(HA)} = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{c} = \frac{\sigma}{c \cdot (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-})} \quad \text{وبالتالي}$$

$$\tau_2 = \frac{\sigma_2}{c.(\lambda_{H_2O^+} + \lambda_{HCoo^-})} : (S_2) \quad \text{في المحلول} \quad \tau_1 = \frac{\sigma_1}{c.(\lambda_{H_2O^+} + \lambda_{CH_3coo^-})} : (S_1) \quad \text{في المحلول}$$

## ندون النتائج في الجدول

نسبة التقدم النهائي $\Delta$	الحمض
0,039	حمض الإيثانويك
0,126	حمض الميثانويك

#### د- ماذا تستنتج؟

تعلق نسبة التقدم النهائي  $\alpha$  بثبات التوازن  $K$ ، فكلما كانت ثابتة التوازن كبيرة، كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة.