



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 α ، β ، γ ، δ معاملات تناسبية .

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

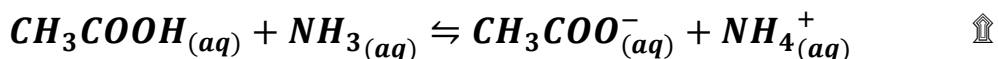
$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

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 .



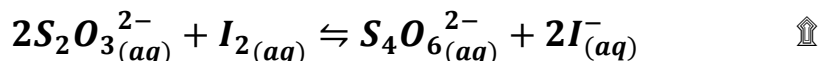
$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}] \cdot [NH_4^+_{(aq)}]}{[CH_3COOH_{(aq)}] \cdot [NH_{3(aq)}]}$$

خارج التفاعل هو :



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

خارج التفاعل هو :



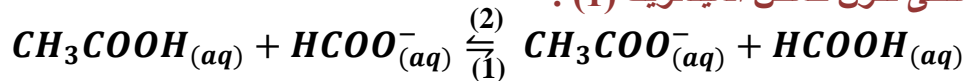
$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}_{(aq)}] \cdot [I^-_{(aq)}]^2}{[S_2O_3^{2-}_{(aq)}]^2 [I_{2(aq)}]}$$

خارج التفاعل هو :

ملحوظة :

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

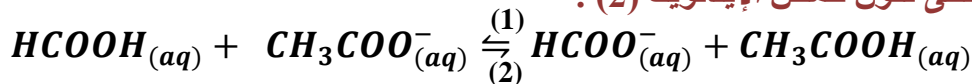
✍ منحنى تكون حمض الميثانويك (1) :



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

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}

لمنحنى التفاعل المعاكس :

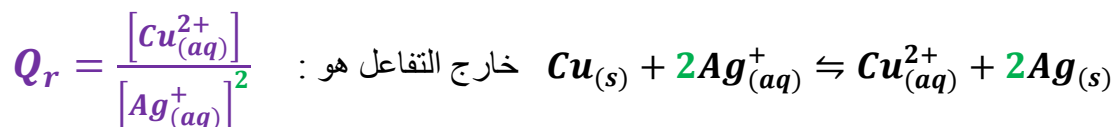
$$Q_{r1} = \frac{1}{Q_{r2}}$$

3-1- 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 فلز النحاس $Cu_{(s)}$ بأيونات الفضة $Ag^+_{(aq)}$.



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



تطبيق :

تحتوي مجموعة كيميائية ، حجمها $V = 20 mL$ في البداية على $n_i(I^-) = 2.10^{-4} mol$ من أيونات اليودور و $n_i(S_2O_8^{2-}) = 5.10^{-5} mol$ 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 $x(t_{1/2}) = 2,5.10^{-5} mol$.

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 $[I^-] = \frac{n_i(I^-) - 2x}{V}$

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

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

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

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

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 σ موصلية المحلول مع $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ و λ_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 |
| 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 |

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

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

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

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

$[CH_3COOH]_{\text{eq}} = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_{\text{eq}} = 5.10^{-2} - 8,8.10^{-4}$

$[CH_3COOH]_{\text{eq}} = 4,9.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

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

إذن $Q_{r,\text{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}. [CH_3COO^-]_{\text{eq}}}{[CH_3COOH]_{\text{eq}}} = \frac{8,8.10^{-4} \times 8,8.10^{-4}}{4,9.10^{-2}} = 1,58.10^{-5}$

2- ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي :

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

نقيس الموصلية σ لمحاليل حمض الإيثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة ، عند

درجة الحرارة 25°C ، فجد النتائج التالية

| | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------------|
| $1,0.10^{-3}$ | $5,0.10^{-2}$ | $1,0.10^{-2}$ | C (mol / L) |
| 4,7 | 10,7 | 15,3 | σ (mS / m) |

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

عند 25°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 $[H_3O^+]_{\text{eq}} = [CH_3COO^-]_{\text{eq}}$ إذن $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) [H_3O^+]_{\text{eq}}$

وبالتالي $[H_3O^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$ إذن $Q_{r,\text{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}. [CH_3COO^-]_{\text{eq}}}{[CH_3COOH]_{\text{eq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}^2}{C - [H_3O^+]_{\text{eq}}}$

ندون النتائج في الجدول التالي :

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

ب- ماذا تستنتج ؟

بصفة عامة ، لا تتعلق قيمة خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,\text{eq}}$ 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 σ لثلاث محاليل من حمض الإيثانويك ذات تراكيز مختلفة عند درجة الحرارة 25°C .

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

ندون النتائج في الجدول :

عند 25°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 | | | | | |
| 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 |

ب- اعط تعبير τ بدلالة C و σ 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 :

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

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 σ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|---------|---------------------|--|
| S_1 | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | 153 |
| S_2 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 510 |

عند 25°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 .

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

ج- حدد نسبة التقدم النهائي لكل تفاعل .

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

إذن $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})[H_3O^+]_{\text{éq}}$ وبالتالي $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}}$

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

وبالتالي $\tau = \frac{n_{\text{éq}}(H_3O^+)}{n_0(HA)} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C} = \frac{\sigma}{C \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})}$

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

| الحمض | نسبة التقدم النهائي τ |
|----------------|----------------------------|
| حمض الإيثانويك | 0,039 |
| حمض الميثانويك | 0,126 |

د- ماذا تستنتج ؟

تتعلق نسبة التقدم النهائي τ بثابتة التوازن K ، فكلما كانت ثابتة التوازن كبيرة ، كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة .