

# هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

## خارج التفاعل ، ثابتة التوازن

### ١) دراسة مثال :

عندما تتوارد أيونات الباريوم  $\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$  و أيونات الإيودات  $\text{IO}_3^-$  معا ، يتكون راسب إيودات الباريوم حسب المعادلة التالية :



نمزج حجما V من محلول نترات الباريوم  $(\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}))$  تركيزه C و نفس الحجم من محلول إيودات البوتاسيوم  $(\text{K}^+(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq}))$  تركيزه C' .

جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{IO}_3^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$
حالة المجموعة	التقدم	$n(\text{Ba}^{2+})$		$n(\text{IO}_3^-)$		$n(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2)$
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 :

$$\sigma = \lambda(\text{Ba}^{2+}) \frac{(cV - x_f)}{2V} + \lambda(\text{IO}_3^-) \frac{(c'V - 2x_f)}{2V} + \lambda(\text{NO}_3^-) \frac{2cV}{2V} + \lambda(\text{K}^+) \frac{c'V}{2V}$$

$$\sigma = - \left( \frac{\lambda(\text{Ba}^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(\text{IO}_3^-)}{V} \right) x_f + \left( \frac{\lambda(\text{Ba}^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(\text{IO}_3^-)c'}{2} + \lambda(\text{NO}_3^-)c + \frac{\lambda(\text{K}^+)c'}{2} \right)$$

$$x_f = \frac{\left[ \left( \frac{\lambda(\text{Ba}^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(\text{IO}_3^-)c'}{2} + \lambda(\text{NO}_3^-)c + \frac{\lambda(\text{K}^+)c'}{2} \right) - \sigma \right]}{\left( \frac{\lambda(\text{Ba}^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(\text{IO}_3^-)}{V} \right)}$$

في حالة عدم حدوث تفاعل  $x_f = 0$  ، موصلية محلول تصبح :

$$x_f = \frac{[\sigma_0 - \sigma]}{\left( \frac{\lambda(\text{Ba}^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(\text{IO}_3^-)}{V} \right)}$$

وبذلك نكتب :

نستنتج أن قياس موصلية الوسط التفاعلي تمكن من تحديد التقدم النهائي للتفاعل .  
نجز عدة أوساط تفاعلية ، و ندون القياسات في الجدول التالي :

المحلول	$[\text{Ba}^{2+}]_i$	$[\text{IO}_3^-]_i$	$x_f (\text{mol})$	$x_{\max} (\text{mol})$	$\tau$
1	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	0,94
2	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,95
3	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$6,02 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,97
4	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,86

نلاحظ أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل مرتبطة بالتراكيز البدئية للمتفاعلات .  
اذن هناك علاقة تربط بين نسبة التقدم و التراكيز . فما هي هذه العلاقة ؟

### ٢) خارج التفاعل في حالة معينة :

#### ٢.١) تعريف :

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

بنسبة لمجموعة كيميائية مقر تحول كيميائي مندرج بالمعادلة :

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

نعرف خارج التفاعل  $Q_r$  بالعلاقة :

# هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

حيث :  $[A]$  ;  $[B]$  ;  $[C]$  ;  $[D]$  تمثل التراكيز المولية بوحدة  $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$  المتفاعلات و النواتج ، و  $\alpha; \beta; \gamma; \delta$  المعاملات المستوكيومترية المموافقة .

## \* ملاحظات :

-  $Q_r$  مقدار بدون وحدة .

- عند حساب  $Q_r$  نستعمل في البسط تراكيز النواتج و في المقام تراكيز المتفاعلات مرفقة بأس يمثل المعاملات المستوكيومترية .

- 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 تبعاً لنطور المجموعة الكيميائية .

## \* اصطلاحات تخص حساب خارج التفاعل :

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

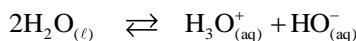
- إذا كان النوع هو جزيء الماء (المذيب) العدد المتخد لقياس سلوكه هو 1 .

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

## 2 ) أمثلة :

### \* في وسط متجانس :

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



خارج التفاعل يكتب :  $Q_r = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$

\* حمض الميتانويك يتفاعل مع الماء حسب المعادلة :



خارج التفاعل هو :

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

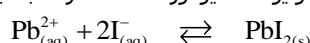
$$Q_r = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \times \left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{n-x}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)V}$$

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 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) وأيونات اليودور ، نلاحظ ترسب ليودور الرصاص الصلب ، حسب المعادلة :



$$Q_r = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2}$$

خارج التفاعل يكتب :

3 ) خارج التفاعل عند التوازن : ثابتة التوازن .

3 - 1 ) خارج التفاعل عند التوازن  $Q_{r,\text{eq}}$  .

نسمى خارج التفاعل عند التوازن  $Q_{r,\text{eq}}$  القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما تكون المجموعة الكيميائية المعنية في حالة توازن .

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

بصفة عامة تعبيره هو :

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

- الموصليّة بالنسبة للمجموعات الكيميائية التي تتدخل في تطويرها الأيونات .

- قياس  $\text{pH}$  بالنسبة للمجموعات الكيميائية التي تكون مفاعلات حمض - قاعدة .

\* مثال : دراسة محلول حمض الإيتانويك .

لنعّتبر محلولاً لحمض الإيتانويك  $\text{CH}_3\text{COOH}$  تركيزه  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$



المجموعة الكيميائية مقرًا للتوازن

# هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

لتنشئ الجدول الوصفي لتقدير التفاعل :

معادلة التفاعل		$\text{CH}_3\text{COOH}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
حالة المجموعة	النقدم	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$		$n(\text{H}_2\text{O})$		$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$		$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
الحالة البدنية	0	$1,0 \cdot 10^{-2} V$		وافر		0		0
حالة وسيطية	$x$	$1,0 \cdot 10^{-2} V - x$		وافر		$x$		$x$
الحالة النهائية	$x_f$	$1,0 \cdot 10^{-2} V - x_f$		وافر		$x_f$		$x_f$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \quad \text{تعبير خارج التفاعل هو :}$$

معرفة موصلية محلول  $\sigma$  يمكن من استنتاج  $x_f$  وبذلك التراكيز المولية للأنواع الكيميائية عند التوازن ، و منه  $Q_{r,\text{eq}}$  .

$$\sigma = \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \times [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{موصلية محلول لها التعبير :}$$

$$\sigma = [\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)] \times \frac{x_f}{V} \quad \text{و منه نكتب :}$$

$$\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \text{و} \quad \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\sigma = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1} \quad \text{قياس موصلية محلول أعطى النتيجة :}$$

هذا يمكن من استنتاج :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)} = 4,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-2} - \frac{x_f}{V} = 9,6 \text{ mol.m}^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{(4,1 \cdot 10^{-4})^2}{9,6 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{يمكن إذن حساب :}$$

هذه القيمة غير مرتبطة بالحالة البدنية للمجموعة الكيميائية .

## 3 - ثابتة التوازن K

خارج التفاعل لمجموعة كيميائية عند التوازن ثابتة لا تتصل بالحالة البدنية للمجموعة . نرمز لها بالحرف K .

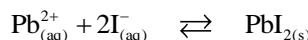
$$Q_{r,\text{eq}} = K$$

تكون ثابتة التوازن مدونة في جداول ، مثلا :

- يتميز توازن حمض مع الماء بثابتة توازن

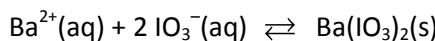
$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$K = 1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$K = 1,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$K = 6,8 \cdot 10^{-5}$

- تكون يودور الرصاص (II) حسب المعادلة :



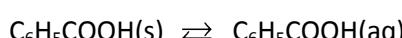
له ثابتة التوازن (الترسب )  $K = 1,5 \cdot 10^8$

- تكون يودات الباريوم :



له ثابتة التوازن  $K = 6,6 \cdot 10^8$

3 - تأثير درجة الحرارة :  
لعتبر ذوبان حمض البنزويك :



خارج التفاعل عند التوازن له التعبير :

$$Q_{r,\text{eq}} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH(aq)}]_{\text{eq}} = K$$

# هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

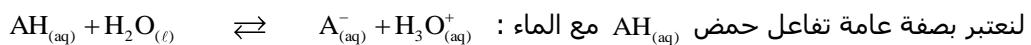
أي ارتفاع لدرجة الحرارة يمكن من ذوبان الحمض أكثر ، حيث يمكن أن نحصل على اختفاء كلي ، مما يعني تزايد تركيز حمض البنزويك . و بذلك ترتفع قيمة ثابتة التوازن K .  
نستنتج أن ثابتة التوازن ترتفع بارتفاع درجة الحرارة . تناقص درجة الحرارة يؤدي إلى تبلور حمض البنزويك و بالتالي تناقص K .  
بالنسبة لإيتانوات الصوديوم ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ، ثابتة 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 وبقيمة ثابتة التوازن ،



إذا كان  $C_i$  هو تركيز الحمض المدخل في الحجم V من الماء ، فإن التقدم الأقصى هو  $x_{\max} = C_i \cdot V$  و نسبة التقدم النهائي

$$\tau = \frac{x_f}{C_i \cdot V} \text{ هي .}$$

معادلة التفاعل		AH	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{A}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
حالة المجموعة	التقدم	$n(\text{AH})$		$n(\text{H}_2\text{O})$		$n(\text{A}^-)$		$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
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 :

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

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

و بذلك نكتب :

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

حل للمعادلة ( من الدرجة الثانية ) التالية :

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  $\tau$  مرتبطة ب K و كذلك الحالة البدئية ، فإنه من غير الممكن أن نعطي معياراً متعلقاً فقط ب K للتنبؤ بأن التفاعل كلي .  
لكن ، غالباً بالنسبة للحالات المدروسة هذه السنة ، إذا كانت ثابتة التوازن أكبر من  $10^4$  فإن التفاعل يعتبر كلياً .

#### مثال :

#### . نسبة التقدم النهائي و الحالة البدئية :

نعتبر محلولين ( $S_1$ ) و ( $S_2$ ) لحمض البروبانويك ، تركيزهما على التوازي :  $C_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  و  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

نقيس الموصولة لكل محلول فنجد :  $\sigma_1 = 143 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  و  $\sigma_2 = 43 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

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

علماً أن :  $\lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 3,74 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  و  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$



معادلة التفاعل :

حسب تعريف موصولة محلول :  $\sigma_1 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]$

# هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

و بما أن :  
 $\sigma_1 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]_f = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f$   
 فإن :  
 و منه في محلول الأول لدينا :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)} = \frac{143 \times 10^{-4}}{(35 + 3,74) \times 10^{-3}} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]_f = C_1 - [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]_f = 10^{-2} - 3,7 \times 10^{-4} = 9,63 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$
و

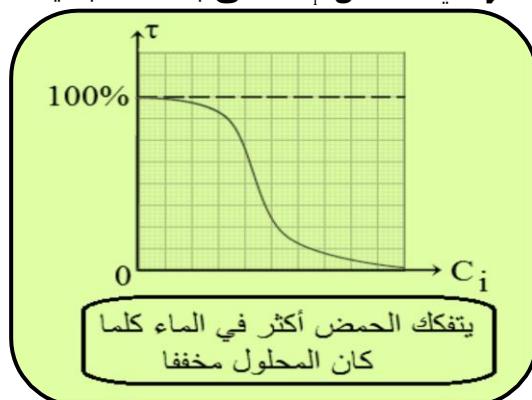
في محلول الثاني نحصل على :  
 $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)} = \frac{43 \times 10^{-4}}{(35 + 3,74) \times 10^{-3}} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ 
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]_f = C_1 - [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]_f = 10^{-3} - 1,12 \times 10^{-4} = 8,89 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ 
و

\* حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل في كل حالة :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V}{C_1 \cdot V} = \frac{3,7 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 3,7\%$$
في محلول (S<sub>1</sub>) يكون :

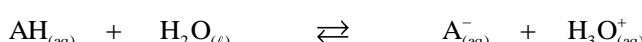
$$\tau_f = \frac{1,12 \times 10^{-4}}{10^{-3}} = 11,2\%$$
بنفس الطريقة نحصل في محلول (S<sub>2</sub>) على :

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل  $\tau_f$  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 :



ليكن C التركيز المولي للمحلول الذي حجمه V ، إذن :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{C \cdot V} , \quad x_{\max} = C \cdot V$$

$$Q_{r,f} = K = \frac{[\text{A}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f} = \frac{\frac{x_f^2}{V^2}}{C - \frac{x_f}{V}} = \frac{x_f^2 / V}{C \cdot V - x_f} = \frac{\tau^2 \cdot C^2 \cdot V^2 / V}{C \cdot V - \tau \cdot C \cdot V} = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}$$

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 .