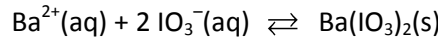


خارج التفاعل ، ثابتة التوازن

(1) دراسة مثال :

عندما تتواجد أيونات الباريوم $Ba^{2+}_{(aq)}$ و أيونات الإيودات $IO_3^{-}_{(aq)}$ معا ، يتكون راسب إيودات الباريوم حسب المعادلة التالية :



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		$Ba^{2+}(aq)$	+	$2 IO_3^{-}(aq)$	\rightleftharpoons	$Ba(IO_3)_2(s)$	
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 : $\sigma_o = \frac{\lambda(Ba^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(IO_3^{-})c'}{2} + \lambda(NO_3^{-})c + \frac{\lambda(K^{+})c'}{2}$

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

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	$[Ba^{2+}]_i$	$[IO_3^{-}]_i$	$x_f (mol)$	$x_{max} (mol)$	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 :

(1 . 2) 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 .



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

نعرف خارج التفاعل Q_r بالعلاقة :

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

*ملاحظات :

- Q_r مقدار بدون وحدة .

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

- 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 لتطور المجموعة الكيميائية .

*اصطلاحات تخص حساب خارج التفاعل :

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

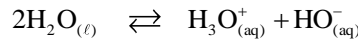
- إذا كان النوع هو جزيئة الماء (المذيب) العدد المتخذ لقياس سلوكه هو 1 .

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

2.2 (أمثلة :

*في وسط متجانس :

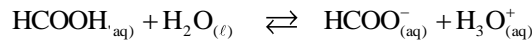
*على الدوام الماء مقر توازن يسمى التحلل الذاتي البروتوني ، معادلته تكتب على الشكل :



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

خارج التفاعل يكتب :

*حمض الميثانويك يتفاعل مع الماء حسب المعادلة :



$$Q_r = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

خارج التفاعل هو :

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

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

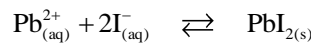
مع x تقدم التفاعل .

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

في الحالة النهائية و عندما يكون التفاعل كلياً ($x = n$) 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 :



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

خارج التفاعل يكتب :

3 (خارج التفاعل عند التوازن : ثابتة التوازن .

3.1 (خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,\text{éq}}$.

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

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

بصفة عامة تعبيره هو :

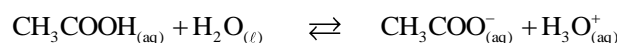
لتحديد $Q_{r,\text{éq}}$ نستعمل عدة تقنيات تجريبية لقياس التراكيز المولية عند التوازن ، نذكر منها :

- الموصلية بالنسبة للمجموعات الكيميائية التي تتدخل في تطورها الأيونات .

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

*مثال : دراسة محلول حمض الإيتانويك .

لنعتبر محلولاً لحمض الإيتانويك CH_3COOH تركيزه $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.



المجموعة الكيميائية مقراً للتوازن

لننشئ الجدول الوصفي لتقدم 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	التقدم	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
الحالة البدئية	0	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ V}$	وافر	0	0
حالة وسيطية	x	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ V} - x$	وافر	x	x
الحالة النهائية	x_f	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ V} - x_f$	وافر	x_f	x_f

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

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

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

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

لدينا من خلال جداول المعطيات : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ و $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
قياس موصلية المحلول أعطى النتيجة : $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$
هذا يمكن من استنتاج :

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

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

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

هذه القيمة غير مرتبطة بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية .

3.2 ثابت التوازن K .

خارج التفاعل لمجموعة كيميائية عند التوازن ثابتة لا تتعلق بالحالة البدئية للمجموعة . نرسم لها بالحرف K .

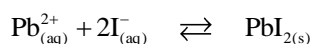
$$Q_{r,eq} = K$$

تكون ثوابت التوازن مدونة في جداول ، مثلا :

- يتميز توازن حمض مع الماء بثابتة توازن

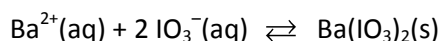
$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$	$K = 1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$	$K = 1,7 \cdot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

- تكون يودور الرصاص (II) حسب المعادلة :



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

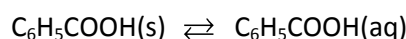
- تكون يودات الباريوم :



$$\frac{1}{[\text{Ba}^{2+}(\text{aq})] \times ([\text{IO}_3^{-}(\text{aq})]_{eq})^2} = K = 6,6 \cdot 10^8 \quad \text{له ثابتة التوازن } K = 6,6 \cdot 10^8$$

3.3 تأثير درجة الحرارة :

لنعتبر ذوبان حمض البنزويك :



خارج التفاعل عند التوازن له التعبير :

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

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 (CH₃COONa) ، 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 و بقيمة ثابتة التوازن ،

لنعتبر بصفة عامة تفاعل حمض AH_(aq) مع الماء : AH_(aq) + H₂O_(l) ⇌ A⁻_(aq) + H₃O⁺_(aq)

إذا كان C_i هو تركيز الحمض المذلل في الحجم V من الماء ، فإن التقدم الأقصى هو x_{max} = C_i·V و نسبة التقدم النهائي

$$\tau = \frac{x_f}{C_i \cdot V}$$

معادلة التفاعل		AH	+	H ₂ O	⇌	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
حالة المجموعة	التقدم	n(AH)		n(H ₂ O)		n(A ⁻)		n(H ₃ O ⁺)
الحالة البدئية	0	c _i V		وافر		0		0
الحالة النهائية	x _f = τ C _i V	c _i V - x _f = (1 - τ) c _i V		وافر		x _f = τ C _i V		x _f = τ C _i V

خارج التفاعل عند التوازن يكتب على الشكل :

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

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

و بذلك نكتب :

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

و بذلك فإن نسبة التقدم النهائي τ 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 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 10⁴ فإن التفاعل يعتبر كليا .

مثال :

. نسبة التقدم النهائي و الحالة البدئية :

نعتبر محلولين (S₁) و (S₂) لحمض البروبانويك ، تركيزهما على التوالي : C₁ = 10⁻² mol·ℓ⁻¹ و C₂ = 10⁻³ mol·ℓ⁻¹ .

نقيس الموصلية لكل محلول فنجد : σ₁ = 143x10⁻⁴ S·m⁻¹ و σ₂ = 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 : λ(H₃O⁺) = 35mS·m²·mol⁻¹ و λ(C₂H₅COO⁻) = 3,74mS·m²·mol⁻¹

معادلة التفاعل : C₂H₅COOH_(l) + H₂O_(l) ⇌ C₂H₅COO⁻_(aq) + H₃O⁺_(aq)

حسب تعريف موصلية محلول : σ₁ = λ(H₃O⁺)·[H₃O⁺] + λ(C₂H₅COO⁻)·[C₂H₅COO⁻]

$$[C_2H_5COO^-]_f = [H_3O^+]_f \quad : \text{و بما أن}$$

$$\sigma_1 = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+]_f + \lambda(C_2H_5COO^-) \cdot [C_2H_5COO^-]_f = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)) \cdot [H_3O^+]_f \quad : \text{فإن}$$

و منه في المحلول الأول لدينا :

$$[H_3O^+]_f = [C_2H_5COO^-]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)} = \frac{143 \times 10^{-4}}{(35 + 3,74) \times 10^{-3}} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_2H_5COOH]_f = C_1 - [C_2H_5COO^-]_f = 10^{-2} - 3,7 \times 10^{-4} = 9,63 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{و}$$

في المحلول الثاني نحصل على :

$$[H_3O^+]_f = [C_2H_5COO^-]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)} = \frac{43 \times 10^{-4}}{(35 + 3,74) \times 10^{-3}} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

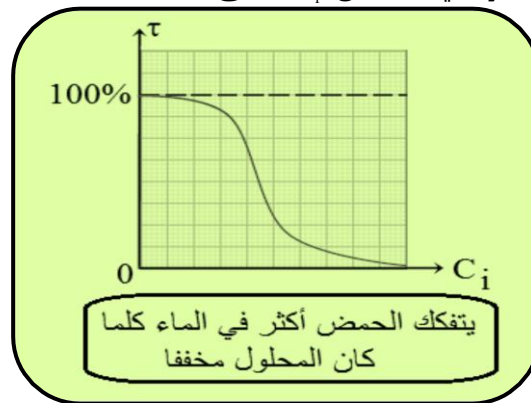
$$[C_2H_5COOH]_f = C_1 - [C_2H_5COO^-]_f = 10^{-3} - 1,12 \times 10^{-4} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{و}$$

*حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل في كل حالة :

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

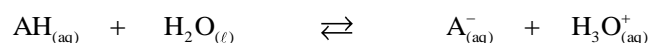
$$\tau_f = \frac{1,12 \times 10^{-4}}{10^{-3}} = 11,2\% \quad : \text{بنفس الطريقة نحصل في المحلول } (S_2) \text{ على}$$

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 :



ليكن C التركيز المولي للمحلول الذي حجمه V ، إذن :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot \frac{x_f}{C \cdot V} \quad , \quad x_{\max} = C \cdot V \quad \text{و خارج التفاعل في الحالة النهائية هو}$$

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

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 .