

حالة توازن مجموعة كيميائية Etat d'équilibre d'un système chimique

I - خارج التفاعل: Quotient de réaction

1 - تعريف

نعتبر التفاعل المحدود المعبر عنه بالمعادلة: $\alpha A_{aq} + \beta B_{aq} \rightleftharpoons \gamma C_{aq} + \delta D_{aq}$ حيث توجد المتفاعلات والنواتج في محلول مائي.

نسمي خارج التفاعل Q_r في حالة معينة، المقدار المعبر عنه بالعلاقة: $Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$

يمثل $[A], [B], [C], [D]$ تراكيز الأنواع A, B, C, D وحدتها $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$.

Q_r : مقدار بدون وحدة.

2 - أمثلة في حالة وسط متجانس

المحلول المائي خليط متجانس، يلعب فيه الماء دور مذيب. ونأخذ $[H_2O] = 1$ في تعبير خارج التفاعل.

❖ تفاعل حمض - قاعدة: $CH_3CO_2H_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3CO_2^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$

$$Q_r = \frac{[CH_3CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$$

❖ تفاعل أكسدة - اختزال: $I_{2aq} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^-_{aq} + S_4O_6^{2-}$

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}$$

3 - أمثلة في حالة وسط غير متجانس: وجود أجسام صلبة

بالنسبة لتركيز جسم صلب X في محلول، نأخذ $[X] = 1$.

❖ معادلة أكسدة فلز الزنك Zn بواسطة أيونات النحاس II: $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{aq} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{aq} + Cu_{(s)}$

$$Q_r = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$[Zn] = 1, [Cu] = 1$$

❖ معادلة تفاعل الترسيب: $Fe^{3+}_{aq} + 3HO^-_{aq} \rightleftharpoons Fe(OH)_{3(s)}$

$$Q_r = \frac{1}{[Fe^{3+}] \cdot [HO^-]^3}$$

$$[Fe(OH)_3] = 1$$

4 - خارج التفاعل عند حالة التوازن: $Q_{r,eq}$

أ - تعريف

نسمي خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما يتحقق توازن المجموعة الكيميائية.

ب - نشاط تجريبي: تحديد قيمة خارج التفاعل بقياس الموصلة

نغمر خلية قياس الموصلة في حجم V لمحلول (S) لحمض الإيثانويك تركيزه $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، فنجد أن قيمة موصلية هذا المحلول، عند 25°C هي: $\sigma = 343 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. استثمار:

1 - حدد في حالة التوازن، التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة.

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

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 - استنتج قيمة خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ ، عند التوازن. هل يتعلق $Q_{r,eq}$ بالتراكيز البدئية؟

التفاعل حمض - قاعدة، سريع ومحدود.
الجدول الوصفي:

| المعادلة الكيميائية | | | | تقدم التفاعل | |
|---------------------|--|--|--|---------------|-----------------|
| كميات المادة بالمول | | | | حالة المجموعة | |
| | | | | | الحالة البدئية |
| | | | | | الحالة البينية |
| | | | | | الحالة النهائية |

II - ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي (Constante d'équilibre)

1 - تعريف ثابتة التوازن K

نقرن بكل معادلة تفاعل ثابتة، تسمى **ثابتة التوازن** رمزها **K**.

في حالة التوازن يأخذ خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ قيمة ثابتة التوازن $K : Q_{r,eq} = K$

بالنسبة لتفاعل في محلول مائي، المعبر عنه بالمعادلة: $\alpha A_{aq} + \beta B_{aq} \rightleftharpoons \gamma C_{aq} + \delta D_{aq}$

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^{\gamma} \cdot [D]_{eq}^{\delta}}{[A]_{eq}^{\alpha} \cdot [B]_{eq}^{\beta}}$$

تعبير ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل:

تتعلق قيمة ثابتة التوازن K فقط بطبيعة المتفاعلات ودرجة الحرارة.

III - نسبة التقدم النهائي τ في حالة التوازن (Taux d'avancement final).

تحتسب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل بالعلاقة:

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$$

1 - تأثير الحالة البدئية.

نقيس الموصلية σ لمحاليل حمض الإيثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة، عند درجة الحرارة 25°C ، وندون النتائج المحصلة في الجدول:

| | | | |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| C (mol.L ⁻¹) | 1,0.10 ⁻² | 5,0.10 ⁻³ | 1,0.10 ⁻³ |
| σ (mS.m ⁻¹) | 16,2 | 11,4 | 4,9 |

لدينا: $X_{\max} = C.V$, $X_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} . V$, إذن: $\tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C}$

نحسب، بالنسبة لمختلف قيم التركيز البدئي C ، نسبة التقدم النهائي، ونملأ الجدول:

| المحلول | S ₁ | S ₂ | S ₃ |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| التركيز (mol.L ⁻¹) | 1,0.10 ⁻² | 2,0.10 ⁻³ | 1,0.10 ⁻³ |
| (mol.L ⁻¹) [H ₃ O ⁺] _{éq} | | | |
| نسبة التقدم النهائي | | | |

نلاحظ بالنسبة لنفس الحمض:

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

2 - تأثير ثابتة التوازن K على نسبة التقدم.

الحالة النهائية لتحول غير كلي هي حالة التوازن، إذن $x_f = x_{\text{éq}}$ و $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}}$

في حالة تفاعل حمض HA مع الماء:

نحدد x_{\max} انطلاقاً من الجدول الوصفي للتفاعل حيث الحمض المتفاعل المحد: $x_{\max} = C.V$

نحسب $x_{\text{éq}}$ انطلاقاً من قياس موصلية المحلول عند التوازن $\sigma_{\text{éq}}$: $x_{\text{éq}} = \frac{\sigma_{\text{éq}} . V}{\lambda_{A^-} + \lambda_{H_3O^+}}$

بين أن ثابتة التوازن K تكتب كما يلي: $K = \frac{C . \tau^2}{1 - \tau}$

K تميز معادلة تفاعل الحمض مع الماء فإن قيمة نسبة التقدم النهائي للتفاعل τ تتغير مع قيمة ثابتة التوازن .
بصفة عامة، تتعلق نسبة التقدم النهائي للتفاعل بثابتة التوازن K الموافقة لمعادلة التفاعل.

تمرين:

محلول لحمض الأسكوربيك ذي تركيز $C = 2,8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ وحجم $V = 100 \text{ ml}$ ، له $\text{pH} = 2,8$ عند 25°C .
نرمز لحمض الأسكوربيك ب HA .

1 - تفاعل حمض الأسكوربيك مع الماء محدود. اكتب معادلة التفاعل وأنشئ الجدول الوصفي الموافق.

2 - احسب تقدم التفاعل الأقصى x_{\max} .

3 - احسب تركيز أيونات الأوكسونيوم عند التوازن.

4 - اعط تعبير التقدم عند التوازن $x_{\text{éq}}$ ثم احسب قيمته. استنتج قيمة نسبة التقدم τ للتفاعل.

5 - جد تعبير ثابتة التفاعل بين حمض الأسكوربيك والماء بدلالة C ، $x_{\text{éq}}$ و V . احسب قيمتها.

6 - ما قيمة ثابتة التوازن بالنسبة لمحلول تركيزه $C' = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.