

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:  $Q_{r, \text{éq}}$

أ - تعريف

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

ب - نشاط تجريبي: تحديد قيمة خارج التفاعل بقياس المواصلة

نغمر خلية قياس المواصلة 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  $25^\circ\text{C}$  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  $Q_{r, \text{éq}}$ ، عند التوازن. هل يتعلق  $Q_{r, \text{éq}}$  بالتراكيز البدئية؟

التفاعل حمض - قاعدة، سريع ومحدود.  
الجدول الوصفي:

| المعادلة الكيميائية |  |               |                 |
|---------------------|--|---------------|-----------------|
| كميات المادة بالمول |  |               |                 |
| تقدم التفاعل        |  | 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  $Q_{r, \text{éq}}$  قيمة ثابتة التوازن  $K : Q_{r, \text{éq}} = K$

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

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

تعبير ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل:

تتعلق قيمة ثابتة التوازن K فقط بطبيعة المتفاعلات ودرجة الحرارة.

## III - نسبة التقدم النهائي $\tau$ في حالة التوازن (Taux d'avancement final).

تحسب نسبة التقدم النهائي  $\tau$  لتفاعل بالعلاقة:

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}}$$

### 1 - تأثير الحالة البدئية

نقيس الموصلية  $\sigma$  لمحاليل حمض الإيثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة، عند درجة الحرارة  $25^{\circ}\text{C}$ ، وندون النتائج المحصلة في الجدول:

|                                |                      |                      |                      |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| C (mol.L <sup>-1</sup> )       | 1,0.10 <sup>-2</sup> | 5,0.10 <sup>-3</sup> | 1,0.10 <sup>-3</sup> |
| $\sigma$ (mS.m <sup>-1</sup> ) | 16,2                 | 11,4                 | 4,9                  |

لدينا:  $X_{\max} = C.V$  ،  $X_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} . V$  ، إذن:  $\tau = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{C}$

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

| S <sub>3</sub>       | S <sub>2</sub>       | S <sub>1</sub>       | المحلول   |
|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| 1,0.10 <sup>-3</sup> | 2,0.10 <sup>-3</sup> | 1,0.10 <sup>-2</sup> | التركيز (mol.L <sup>-1</sup> )  |
|                      |                      |                      | (mol.L <sup>-1</sup> ) [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>éq</sub> |
|                      |                      |                      | 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  $x_f = x_{\acute{e}q}$  و  $\tau = \frac{x_{\acute{e}q}}{x_{\max}}$

في حالة تفاعل حمض HA مع الماء:

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

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

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  $\tau$  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  $25^\circ \text{C}$  .  
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  $x_{\acute{e}q}$  ثم احسب قيمته. استنتج قيمة نسبة التقدم  $\tau$  للتفاعل.
  - 5 - جد تعبير ثابتة التفاعل بين حمض الأسكوربيك والماء بدلالة C ،  $x_{\acute{e}q}$  و V . احسب قيمتها.
  - 6 - ما قيمة ثابتة التوازن بالنسبة لمحلول تركيزه  $C' = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  .