

I. خارج التفاعل

نعتبر مجموعة كيميائية في محلول مائي خاضعة لتحول كيميائي معادلته:



تعريف

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

في حالة ما للمجموعة يعرف خارج التفاعل بالكسر التالي:

مع الاصطلاحات التالية:

- ✓ في تعبير Q_r لا تمثل سوى الأنواع الكيميائية المذابة في المحلول و لا نعتبر الأنواع الصلبة أو الرواسب أو الغازات غير المذابة في المحلول.
- ✓ التراكيز معبر عنها بالوحدة $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ لكن نعتبر Q_r عددا بدون وحدة.
- ✓ في حالة تدخل الماء (الذي هو المذيب) كمتفاعل أو كنتاج، لا نعتبر تركيزه ضمن تعبير Q_r .

• أمثلة:

خارج التفاعل	معادلة التفاعل
$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \cdot [\text{NH}_3]}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{NH}_4^+_{(aq)}$
$Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}$
$Q_r = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$	$2\text{I}^-_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{I}_{2(aq)} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

في المعادلة الكيميائية يشار إلى الحالة الفيزيائية لمكونات المجموعة:

(aq) : مميّه (l) : سائل (s) : صلب (g) : غاز

يميز خارج التفاعل حالة المجموعة الكيميائية و يتعلق بتقديم التفاعل.

II . ثابتة التوازن

• تعريف ثابتة التوازن

تتغير قيمة خارج التفاعل خلال تطور المجموعة من قيمته البدئية Q_r إلى أن تستقر على قيمة ثابتة $Q_{r_{\text{éq}}}$ عند بلوغ المجموعة حالة التوازن .

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل كيميائي تساوي القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عند حالة التوازن للمجموعة الكيميائية:

$$K = Q_{r_{\text{éq}}}$$

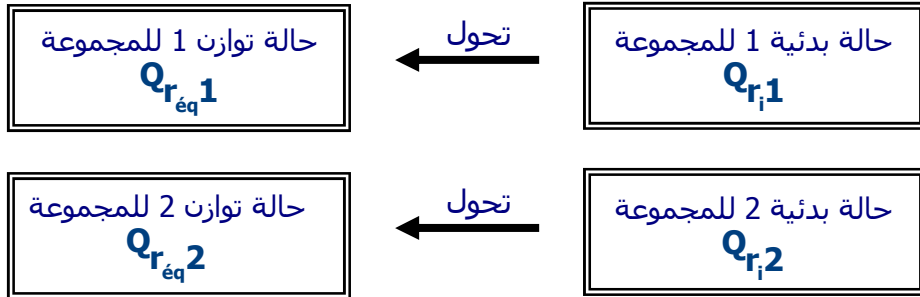
تعريف

إذا كان: $K > 1.10^4$ يعتبر التحول كلياً.



- تتعلق ثابتة التوازن K بمعادلة التفاعل،
 - تتعلق ثابتة التوازن K بدرجة الحرارة للخليط التفاعلي،
 - لا تتعلق ثابتة التوازن K بالتركيب البدئي للمجموعة الكيميائية.

خصائص



حالتنا توازن بتركيبين مختلفين لكن:

$$Q_{r_{\text{éq}1}} = Q_{r_{\text{éq}2}}$$

حالتان بدئيتان بتركيبين مختلفين:

$$Q_{r1} \neq Q_{r2}$$

• تحديد ثابتة التوازن بقياس المواصلة

• تذكر:

يعبر عن مواصلة جزء من محلول مائي أيوني بالعلاقة التالية:

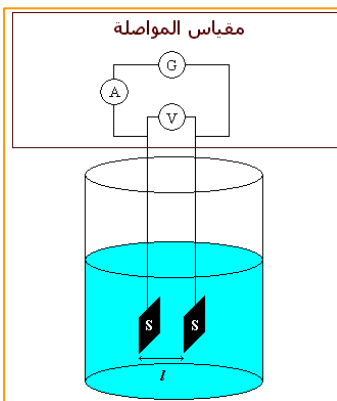
$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$$

بالنسبة لخلية مقياس المواصلة S تمثل مساحة صفيحة الخلية و L المسافة بين الصفيحتين و بالنسبة للمحلول σ تمثل موصليته.

يمكن كتابة هذه العلاقة على الشكل التالي: $\sigma = k \cdot G$ حيث

$$k = \frac{L}{S}$$

موصلية محلول مائي أيوني تتعلق بنوعية الأيونات و بتركيزها حسب العلاقة التالية:



$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

λ_i تمثل الموصلية المولية الأيونية لأيون و $[X_i]$ تركيزه المولي في المحلول.

$$\begin{array}{l} G \text{ (S)} \\ \sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} \\ [X_i] \text{ (mol.m}^{-3}\text{)} \\ \lambda_i \text{ (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)} \end{array}$$

الوحدات: 

▪ مبدأ الطريقة:

قياس موصلية المحلول عند حالة التوازن يمكن من تحديد تراكيز الأيونات ثم تقدم التفاعل ومنه نستنتج تراكيز باقي الأنواع الكيميائية الأخرى عند حالة التوازن. و بالتالي يمكن تحديد خارج التفاعل عند حالة التوازن.

▪ مثال:

نعتبر تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء الذي معادلته:



ننشئ جدول تقدم هذا التفاعل:

معادلة التفاعل				
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$				
c.V	وافرة	0	0	كمية المادة في الحالة البدئية t = 0
c.V - x	وافرة	x	x	كمية المادة خلال التحول
c.V - x _{éq}	وافرة	x _{éq}	x _{éq}	كمية المادة عند حالة التوازن

$$Q_{\text{réq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

تعبير خارج التفاعل عند حالة التوازن:

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$$

تعبير موصلية المحلول:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

باعتبار الجدول الوصفي:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

و

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

نستنتج:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = c - \frac{\sigma}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

و

يرمز للتراكيز المولية عند التوازن بالرمز التالي: $[X]_{\text{éq}}$ 

يجوز أيضا استعمال الرمز: $[X]_f$

لأن الحالة النهائية للمجموعة هي حالة التوازن.

III . العوامل المؤثرة على نسبة التقدم النهائي لتفاعل كيميائي

تتعلق نسبة التقدم النهائي $\tau = \frac{X_{\acute{e}q}}{X_{max}}$ بالعاملين التاليين:

خاصة

- ✓ ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل،
- ✓ التركيب البدئي للمجموعة الكيميائية.

تمارين

التمرين 1

- أعطى قياس pH محلول مائي لحمض HA تركيزه $c = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ و حجمه $V = 100 \text{ ml}$ النتيجة التالية: $\text{pH} = 2,8$.
- 1- أحسب قيمة تقدم التفاعل عند التوازن.
 - 2- أحسب التراكيز المولية لمكونات المجموعة ثم استنتج قيمة ثابتة التوازن.
 - 3- ما قيمة ثابتة التوازن بالنسبة لمحلول تركيزه $c' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ؟

التمرين 2

- يتفاعل $0,1 \text{ mol}$ من حمض الميثانويك HCOOH مع $0,1 \text{ mol}$ من بروبانوات الصوديوم. يمثل أيون البروبانوات القاعدة المرافقة لحمض البروبانويك $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.
- 1- أكتب معادلة التفاعل.
 - 2- أكتب تعبير خارج التفاعل و تعبير ثابتة التوازن.
 - 3- عبر عن ثابتة التوازن بدلالة التقدم النهائي للتفاعل.
 - 4- علما أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل تساوي % 76، أحسب ثابتة التوازن.

التمرين 3

- أعطى قياس مواصلة جزء من محلول مائي لحمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ تركيزه $c = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ النتيجة التالية
- $G = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ S}$. ثابتة خلية مقياس المواصلة تساوي $k = 150 \text{ m}^{-1}$.
- 1- أكتب معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء.
 - 2- أحسب تراكيز الأنواع الكيميائية في المحلول.
 - 3- أحسب ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل.
- معطيات: $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,24 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ و $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

التمرين 4

- لمحلول مائي لحمض الفلوريدريك HF تركيزه $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$: $\text{pH} = 2,5$. نعتبر الحجم $V = 500 \text{ ml}$ من هذا المحلول.
- 1- أكتب معادلة تفاعل حمض الفلوريدريك مع الماء.
 - 2- أنشئ الجدول الوصفي لتقدم التفاعل.
 - 3- حدد التركيب المولي للمجموعة الكيميائية في اللحظة التي يكون فيها تقدم التفاعل هو $x = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 - 4- حدد خارج التفاعل في نفس اللحظة.
 - 5- أحسب ثابتة التوازن.
 - 6- هل المجموعة في حالة توازن عندما يكون $x = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ؟ علل جوابك.