

## حالة توازن مجموعة كيميائية

التوجيهات المتعلقة بالدرس:

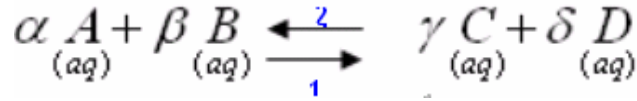
### حالة توازن مجموعة كيميائية:

- خارج التفاعل  $Q_r$ : التعبير الحرفي بدلالة التراكيز المولية لأنواع المذاب بالنسبة لحالة معينة للمجموعة.
- تعميم على مختلف الحالات: محلول مائي متجانس أو غير متجانس (وجود أجسام صلبة).
- تحديد قيمة خارج التفاعل في حالة توازن مجموعة، التي يرمز لها بـ  $Q_{req}$ .
- ثابتة التوازن  $K$  المقرونة بمعادلة تفاعل معين، عند درجة حرارة معينة.
- تأثير الحالة البدئية لمجموعة على نسبة التقدم النهائي لتفاعل.

## I مفهوم خارج التفاعل $Q_r$ :

### (1) تعريف:

نعتبر التحول الكيميائي، الذي نقرن به المعادلة التالية:



$\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  و  $\delta$  المعاملات التناسبية.

خارج هذا التفاعل  $Q_r$  تعطيه العلاقة التالية:  $Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$  وهو مقدار بدون وحدة.

يمثل التعبير  $[X]$  في هذه العلاقة التركيز المولي الفعلي للنوع الكيميائي  $X$ ، ووحدته  $mol/l$ .

### (2) الإصطلاح:

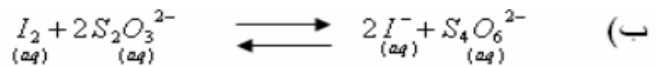
في تعبير خارج التفاعل  $Q_r$  لا نعتبر سوى الأنواع الكيميائية المذابة في المحلول المائي، فلا يظهر المذيب (الماء) أو الأجسام الصلبة في كتابة تعبير خارج التفاعل، حتى وإن كانت ظاهرة في المعادلة الحاصلة للتفاعل.

### (3) أمثلة توضيحية:

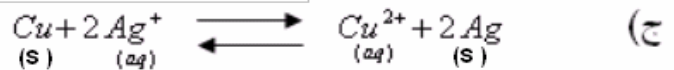
لنعت تعبير خارج التفاعل المقرون بالتفاعل في المنحى (1) بالنسبة لكل من التحولات التالية:



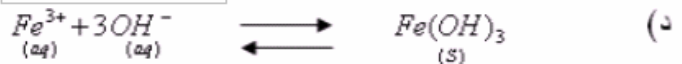
$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$



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



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

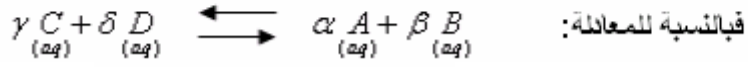


$$Q_r = \frac{1}{[Fe^{3+}][OH^-]^3}$$



$$Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2}$$

**ملحوظة:** إن خارج التفاعل  $Q_r$  مقرون بمعادلة التفاعل مكتوبة في منحنى معين .  
إذا كتبنا المعادلة السابقة في المنحنى المعاكس ،خارج تفاعلها يكون هو مقابل السابق .



$$Q_r' = \frac{[A]^\alpha [B]^\beta}{[C]^\gamma [D]^\delta} = \frac{1}{Q_r}$$

## II خارج التفاعل عند التوازن :

### (1) تعريف:

**خارج التفاعل عند لتوازن** ،يرمز إليه ب:  $Q_r, \text{éq}$  ، وهو القيمة التي يأخذها خارج لتفاعل عندما يتحقق التوازن.

عند التوازن ،التركيز الفعلية للأنواع الكيميائية تبقى ثابتةويمكن تحديدها بطرق فيزيائية أو كيميائية متعددة ،مثل قياس الموصلية.

### (2) تحديد خارج التفاعل عند التوازن بقياس الموصلية:

(أ) الطريقة المعتمدة:

تمكن خلية قياس الموصلية من تحديد **الموصلية**  $G = \frac{1}{R}$  ، معبر عنها ب: السيمينس  $S$  لمحلول إكتوليتي. (والموصلية  $G$  لجزء

محلول إكتوليتي مقطعه  $S$  وطوله  $l$  يعبر عنه كما يلي:  $G = \sigma \cdot \frac{S}{l}$  -  $\sigma$  يسمى **موصلية** المحلول

ووحدها  $S \cdot m^{-1}$ . وبذلك تمكن الخلية من معرفة موصلية المحلول.

ومن جهة اخرى نعلم أن الموصلية  $\sigma$  مرتبطة بالتركيز الفعلية للأنواع الايونية  $M^+$  و  $X^-$  المتواجدة في المحلول بالعلاقة:

$$\sigma = \lambda_{M^+} \cdot \left[ \frac{M^+}{(aq)} \right] + \lambda_{X^-} \cdot \left[ \frac{X^-}{(aq)} \right]$$

$$\sigma = (\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}) c \quad \text{فإن:} \quad c = [M^+] = [X^-]$$

حيث  $\lambda_{M^+}$  و  $\lambda_{X^-}$  **الموصلية المولية الأيونية** ( $S \cdot m^2 / mol$ ) لكل من  $M^+$  و  $X^-$  . ووحدة التركيز  $c$  هي  $mol / m^3$  .  
وبعرفة الموصلية و الموصلية المولية الأيونية نتم معرفة التراكيز وبذلك يمكن تحديد قيمة معامل التفاعل.

(ب) تطبيق:

نتيجة قياس موصلية محلول مائي لحمض الإيثانويك، ذي تركيز  $c = 5 \times 10^{-2} mol / l$  ، عند درجة الحرارة  $25^\circ C$  ، بواسطة خلية قياس الموصلية ، هي :  $\sigma = 343 \mu S \cdot cm^{-1}$  .

(أ) حدد التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة في المحلول عندما يتحقق التوازن .  
(ب) أوجد قيمة خارج التفاعل  $Q_r, \text{éq}$  عند التوازن.

نعطي:  $\lambda_{H_3O^+} = 35 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  ،  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  .

(أ) جدول التقدم:

| $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ |           |                |             | معادلة التفاعل |                 |
|---|-----------|----------------|-------------|----------------|-----------------|
| $n(CH_3COOH)$   | $n(H_2O)$ | $n(CH_3COO^-)$ | $n(H_3O^+)$ | التقدم         | الحالة          |
| $n_i$   | بوفرة     | 0              | 0           | 0              | الحالة البدئية  |
| $n_i - x$   | بوفرة     | $x$            | $x$         | $x$            | حالة التحول     |
| $n_i - x_f$   | بوفرة     | $x_f$          | $x_f$       | $x_f$          | الحالة النهائية |

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = \frac{x}{V_S}$$

ومنه:  $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \cdot \frac{x_{\acute{e}q}}{V_S}$  إذن عند التوازن:

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q} = [CH_3COO^-]_{\acute{e}q} = \frac{x}{V_S} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{343 \times 10^{-6} \times 10^2 \text{ S/m}}{(35 + 4,09) \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 / \text{mol}} = 0,877 \text{ mol/m}^3 = 8,77 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[CH_3COOH]_{\acute{e}q} = \frac{n_i - x}{V_S} = \frac{n_i}{V_S} - \frac{x}{V_S} = c - [H_3O^+]_{\acute{e}q} = 5 \times 10^{-2} - 8,77 \times 10^{-4} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

(ب) خارج التفاعل  $Q_{r,\acute{e}q}$  عند التوازن.

$$Q_{r,\acute{e}q} = \frac{[CH_3COO^-]_{\acute{e}q} \times [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[CH_3COOH]_{\acute{e}q}} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2}{c - [H_3O^+]_{\acute{e}q}} = \frac{(8,77 \times 10^{-4})^2}{4,9 \times 10^{-2}} \approx 1,57 \times 10^{-5}$$

### III ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي:

(1) خارج التفاعل  $Q_{r,\acute{e}q}$  عند درجة حرارة ثابتة.

بينت القياسات أن عند درجة حرارة معينة يكون خارج التفاعل عند التوازن ثابتا أي كانت الحالة البدئية للمجموعة.

(2) تعريف ثابتة التوازن:



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

تكتب كما يلي:

ثابتة التوازن  $K$  مقدار بدون وحدة، وهي لا تتعلق سوى بدرجة الحرارة. ملحوظة: كما هو الشأن بالنسبة لخارج التفاعل فإن ثابتة التوازن مقرونة بمعادلة التفاعل مكتوبة في منحى معين.

فمثلا بالنسبة للتوازن:  $\gamma C + \delta D \rightleftharpoons \alpha A + \beta B$

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{[A]_{\acute{e}q}^{\alpha} [B]_{\acute{e}q}^{\beta}}{[C]_{\acute{e}q}^{\gamma} [D]_{\acute{e}q}^{\delta}} \quad \text{لدينا:}$$

### VI تأثير كل من الحالة البدئية وثابتة التوازن على نسبة تقدم التفاعل عند التوازن:

(1) تأثير الحالة البدئية:

نعتبر تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء، جدول تقدم التفاعل هو:

| $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ |           |                  |                  | معادلة التفاعل   |                |
|---|-----------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| $n(CH_3COOH)$   | $n(H_2O)$ | $n(CH_3COO^-)$   | $n(H_3O^+)$      | التقدم           | الحالة         |
| $n_i$   | بوفرة     | 0                | 0                | 0                | الحالة البدئية |
| $n_i - x$   | بوفرة     | $x$              | $x$              | $x$              | حالة التحول    |
| $n_i - x_{\acute{e}q}$                                  | بوفرة     | $x_{\acute{e}q}$ | $x_{\acute{e}q}$ | $x_{\acute{e}q}$ | حالة التوازن   |

نحصل على التقدم الأقصى عند اختفاء المتفاعل المحد كليا، أي:  $n_{i(CH_3COOH)} = x_{\max}$

$$\tau = \frac{x_{\acute{e}q}}{x_{\max}} = \frac{x_{\acute{e}q}}{n_i(CH_3COOH)} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{c}$$

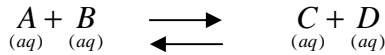
نسبة تقدم التفاعل عند لتوازن هي:

يعطي الجدول التالي بالنسبة لمحلولين مائيين لحمض الإيثانويك تركيزاهما  $c_1 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  و  $c_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  ،  
البدئيان :

|                     |                     |  |
|---------------------|---------------------|--|
| $5,0 \cdot 10^{-2}$ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$                                  |
| $8,9 \cdot 10^{-4}$ | $2,8 \cdot 10^{-4}$ | $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ |
| 1,8 %               | 5,6 %               | $\tau$   |

الشيء الذي يبين أنه كلما كان المحلول مخففا كلما كانت نسبة التقدم عند التوازن كبيرة .  
تتعلق قيمة نسبة تقدم التفاعل عند التوازن بالحالة البدئية للمجموعة ، فكلما كانت التراكيز صغيرة كلما كانت نسبة التقدم عند التوازن كبيرة.

1) تأثير ثابتة التوازن على نسبة التقدم النهائي:



نبرهن باستعمال مثال بسيط ، نعتبر التفاعل التالي:

$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} \quad \text{ثابتة توازنه تكتب كما يلي:}$$

بحيث المتفاعلات لها نفس التركيز البدئي C (أي  $n(A)_o = n(B)_o$  ) .

جدول تقدم التفاعل يكتب كما يلي :

|   |                          |                 |                 |                 |                |
|---|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $A + B \rightleftharpoons C + D$<br>$(aq) \quad (aq) \quad (aq) \quad (aq)$ |                          |                 |                 | معادلة التفاعل  |                |
| بالمول  |                          | كميات المادة    |                 | التقدم          | الحالة         |
| $n_o(A)$  | $n_o(B)$                 | 0               | 0               | 0               | الحالة البدئية |
| $n_o(A) - x_{\text{éq}}$  | $n_o(B) - x_{\text{éq}}$ | $x_{\text{éq}}$ | $x_{\text{éq}}$ | $x_{\text{éq}}$ | حالة التوازن   |

لنعوض هذا الجدول بجدول يتضمن التراكيز عوض كميات المادة.  
لنلاحظ أولاً أن:

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} \quad \Rightarrow \quad x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}}$$

$$x_{\text{éq}} = \tau \cdot n(A)_o \quad \text{إذن:}$$

بقسمة جميع كميات المادة الواردة في الجدول السابق بعد تعويض  $x_{\text{éq}}$  على حجم المحلول نحصل على الجدول التالي:

|   |                    |                |                |                |                |
|---|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $A + B \rightleftharpoons C + D$<br>$(aq) \quad (aq) \quad (aq) \quad (aq)$ |                    |                |                | معادلة التفاعل |                |
| بالمول  |                    | كميات المادة   |                | التقدم         | الحالة         |
| c   | c                  | 0              | 0              | 0              | الحالة البدئية |
| $c - \tau \cdot c$  | $c - \tau \cdot c$ | $\tau \cdot c$ | $\tau \cdot c$ | $\tau \cdot c$ | حالة التوازن   |

$$K = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2} \quad \text{تعبير ثابتة التوازن يصبح:}$$

هذا التعبير يبين أن نسبة تقدم التفاعل عند التوازن تتعلق بثابتة التوازن.  $(\tau = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{K}}})$

كلما كانت ثابتة التوازن كبيرة كلما كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة.