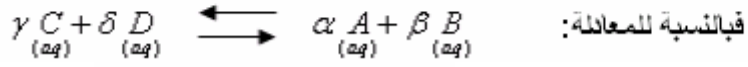




$$Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2}$$

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: $G = \sigma \cdot \frac{S}{l}$ - σ يسمى **موصلية** المحلول

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

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

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

وإذا كان لدينا : $c = [M^+] = [X^-]$ فإن: $\sigma = (\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}) c$

حيث λ_{M^+} و λ_{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 الأيونيةتم 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:

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

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

(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.



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

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:

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة
CH_3COOH (aq)	H_2O (l)	CH_3COO^- (aq)	H_3O^+ (aq)		
$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$	0	الحالة البدئية
n_i	بوفرة	0	0	0	
$n_i - x$	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:

$$n_{i(CH_3COOH)} = x_{\max}$$

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

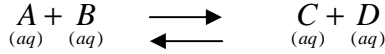
نسبة تقدم التفاعل عند لتوازن هي:

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 %	τ

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:

$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

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 :

$A + B \rightleftharpoons C + D$ (aq) (aq) (aq) (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:

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

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

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

$A + B \rightleftharpoons C + D$ (aq) (aq) (aq) (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.