

حالة توازن مجموعة كيميائية

Etat d'équilibre d'un système chimique

(I) خارج التفاعل Q_r - Q_r quotient de réaction

1 - حالة مجموعة تحتوي فقط على أنواع مذابة

أ - تعريف

نعتبر مجموعة كيميائية بإمكانها الخضوع لتحول كيميائي نعبّر عنه بالمعادلة : $aA + bB \xrightleftharpoons[2]{1} cC + dD$

حيث A، B، C، D وأنواع كيميائية مذابة و a، b، c، d والمعاملات الستوكيومترية .

نعرف خارج التفاعل للمجموعة الكيميائية في المنحى (1) بالعلاقة : $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

Q_r عدد بدون وحدة و ليس له بعد .

ب - أمثلة

مثال 1

نعتبر التفاعل بين ثنائي اليود و أيونات ثيوكبريتات .

1 - أكتب معادلة التفاعل .

2 - أحسب عند اللحظة خارج التفاعل المقرون بالتحول في المنحى (1) علما أن عند هذه اللحظة $[I_2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ،

$[I^-] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ، $[S_2O_3^{2-}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ و $[S_4O_6^{2-}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

الحل

1 - معادلة التفاعل : $2I^- + S_4O_6^{2-} \rightleftharpoons I_2 + S_2O_3^{2-}$

2 - خارج التفاعل في المنحى (1) هو : $Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{(5.10^{-3})^2 \cdot (2.10^{-4})}{(10^{-3}) \cdot (2.10^{-3})^2} = 125$

مثال 2

نعتبر التفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء

1 - أكتب معادلة التفاعل .

2 - أحسب عند اللحظة خارج التفاعل المقرون بالتحول في المنحى (1) علما أن عند هذه اللحظة $[H_3O^+] = 3,9810^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ،

$[CH_3COOH] = 9,6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ و $[CH_3COO^-] = 3,9810^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

الحل

1 - معادلة التفاعل :

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2 - تعبير خارج التفاعل في المنحى (1) هو : $Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

لا نعتبر الماء H_2O لأنه مذيب و يوجد بكميات كبيرة

2 - حالة أجسام تحتوي على أجسام صلبة

أ - مثال 1

$Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

تعبير خارج التفاعل في المنحى (1) : $Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$

ب - مثال 2

$Fe^{3+}_{(aq)} + 3HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons Fe(OH)_3_{(s)}$

تعبير خارج Q_r في المنحى (1) : $Q_r = \frac{1}{[Fe^{3+}][HO^-]^3}$

ج - مثال 3

$3Ca^{2+}_{(aq)} + 2PO_4^{3-}_{(aq)} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2_{(s)}$

تعبير خارج Q_r في المنحى (1) : $Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2}$

3 - خارج التفاعل عند حالة التوازن

1.3 - تعريف

نسمة خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ القيمة التي يأخذها خارج التفاعل ، عندما تكون المجموعة الكيميائية في حالة توازن .

2.3 - تحديد خارج التفاعل Qr.eq بواسطة قياس الموصلية

1.2.3 - نشاط تجريبي

نغمر خلية قياس الموصلية ، المتكونة من صفيحتي نحاس ، في محلول مائي S لحمض الإيثانويك تركيزه $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ أ - ما القيم التي يشير إليها كل من الأمبيرمتر و الفولطمتر ؟

ب - علما أن المسافة بين صفيحتي النحاس هي $d = 8 \text{ cm}$ ومساحة الصفيحة المغمورة في المحلول (S) هي $S = 20 \text{ cm}^2$ أوجد موصلية المحلول المائي S .

ج - أنشئ جدول التقدم و حدد في حالة التوازن التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة .
د - استنتج قيمة خارج التفاعل .

نعطي عند 25°C : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ و $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

ب - استثمار

أ - $U = 2 \text{ V}$ ، $I = 0,76 \text{ mA}$

ب - $\sigma = G \cdot \frac{l}{S} = 3,8 \cdot 10^{-4} \frac{8 \cdot 10^{-2}}{20 \cdot 10^{-4}} = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. $G = \frac{I}{U} = \frac{0,76 \cdot 10^{-3}}{2} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ S}$

ج -

معادلة التفاعل				الحالة	
كميات المادة				التقدم	الحالة
$\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$				0	الحالة البدئية
n_i	بوفرة	0	0	x	خلال التحول
$n_i - x$	بوفرة	x	x	x_f	الحالة النهائية
$n_i - x_f$	بوفرة	x_f	x_f		

من العلاقة $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})[\text{H}_3\text{O}^+]$ نستنتج عند التوازن

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{15,2 \cdot 10^{-3}}{(4,09 + 35) \cdot 10^{-3}} = 0,39 \text{ mol.m}^{-3} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}$$

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(3,9 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-2} - 3,9 \cdot 10^{-4}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \quad \text{د -}$$

II) ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي

1 - تعريف

ثابتة التوازن هي خارج التفاعل عند التوازن و نرمز لها ب K

تعبير ثابتة التوازن بالنسبة للتفاعل ذي المعادلة : $a\text{A}_{(\text{aq})} + b\text{B}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons c\text{C}_{(\text{aq})} + d\text{D}_{(\text{aq})}$

$$K = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{C}]_{\text{eq}}^c \cdot [\text{D}]_{\text{eq}}^d}{[\text{A}]_{\text{eq}}^a \cdot [\text{B}]_{\text{eq}}^b} \quad \text{هي :}$$

K ثابتة لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة

2 - أمثلة

$K = 1,6 \cdot 10^{-4}$ تفاعل حمض الميثانويك مع الماء

$K = 1,6 \cdot 10^{-5}$ تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء

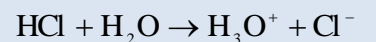
$K = 1,3 \cdot 10^{-5}$ تفاعل حمض البروبانويك مع الماء

$K = 6,3 \cdot 10^{-5}$ تفاعل حمض البنزويك مع الماء

3 - ثابتة التوازن لتحول كلي

عندما يكون التفاعل كلي فإننا نعبر عن معادلته بسهم واحد في المنحى المباشر $a\text{A}_{(\text{aq})} + b\text{B}_{(\text{aq})} \rightarrow c\text{C}_{(\text{aq})} + d\text{D}_{(\text{aq})}$

و عند نهاية التفاعل يختفي تقريبا المتفاعل المحد الذي يكون تركيزه الفعلي جد صغير مما يؤدي أن ثابتة التوازن K تكون جد كبيرة
إذن كلما كانت ثابتة التوازن لتفاعل كيميائي جد كبيرة ، فإن هذا التفاعل كلي مثال التفاعل بين حمض الكلوريدريك و الماء فهو تفاعل كلي



4 - ثابتة التوازن في المنحى غير المباشر

$$K_2 = \frac{[\text{A}]_{\text{eq}}^a \cdot [\text{B}]_{\text{eq}}^b}{[\text{C}]_{\text{eq}}^c \cdot [\text{D}]_{\text{eq}}^d} \quad \text{و في المنحى غير المباشر تكون ثابتة التوازن} \quad K_1 = \frac{[\text{C}]_{\text{eq}}^c \cdot [\text{D}]_{\text{eq}}^d}{[\text{A}]_{\text{eq}}^a \cdot [\text{B}]_{\text{eq}}^b}$$

ترتبط ثابتتا التوازن K_1 و K_2 العلاقة $K_2 = \frac{1}{K_1}$

مثال : نعتبر تفاعل الترسيب بين أيونات الفضة و أيونات الكلورور $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$ $K_1 = \frac{1}{[Ag^+_{aq}][Cl^-_{aq}]} = 5,5.10^{10}$

نعتبر وجود تفاعل معاكس أي ذوبان كلورور الفضة في الماء و نكتب عند التوازن $K_2 = \frac{1}{K_1} = 1,8.10^{-10}$. بما أن K_2 جد صغيرة فإن ذوبان كلورور الفضة في الماء جد محدود .

(III) الوسائط المؤثرة على نسبة التقدم النهائي Paramètres influant le taux d'avancement final

1 - تأثير الحالة البدئية على نسبة التقدم النهائي Influence de la composition initiale du système

المحلول	S_1	S_2	S_3
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	5.10^{-2}	10^{-2}	5.10^{-3}
$\sigma \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$	34,3	15,3	10,7

أ - نشاط تجريبي
نقيس موصلية ثلاثة محاليل لحمض الإيثانويك ذات تراكيز مختلفة بواسطة مقياس الموصلة و ندون النتائج في الجدول جانبه :
• أحسب نسبة التقدم τ بالنسبة لكل حالة .
• ماذا تستنتج ؟

نعطي عند $25^\circ C$: $\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ و $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

ب - استثمار

• جدول التقدم

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة
$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$					
كميات المادة					
n_i	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i - x$	بوفرة	x	x	x	خلال التحول
$n_i - x_f$	بوفرة	x_f	x_f	x_f	الحالة النهائية

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{\frac{x_f}{V}}{\frac{n_i}{V}} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{\sigma}{(\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}).C}$$

المحلول	S_1	S_2	S_3
τ	0,018	0,039	0,054

• تتعلق نسبة التقدم النهائي τ بالحالة البدئية للمجموعة فكلما كانت التراكيز صغيرة ، كلما كانت نسبة التقدم النهائي كبيرة .

2 - تأثير ثابتة التوازن على نسبة التقدم النهائي Influence de la constante d'équilibre

مثال بسيط : $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$

ثابتة التوازن : $K = \frac{[C]_{eq} \cdot [D]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}}$

باستعمال متفاعلات لها نفس التركيز البدئي C . $(n(A)_0 = n(B)_0)$

جدول التقدم

معادلة التفاعل		$A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$			
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة			
الحالة البدئية	0	$n(A)_0$	$n(B)_0$	$n(C)_0 = 0$	$n(D)_0 = 0$
الحالة النهائية	$x_{\text{éq}}$	$n(A)_0 - x_{\text{éq}}$	$n(B)_0 - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

نسبة التقدم : $\tau = x_{eq} / x_{\max}$ أي $x_{eq} = \tau \cdot x_{\max} = \tau \cdot n(A)_0$

$$K = \frac{\frac{\tau \cdot x_{\max}}{V} \cdot \frac{\tau \cdot x_{\max}}{V}}{\left(\frac{n(A)_0 - \tau \cdot x_{\max}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n(B)_0 - \tau \cdot x_{\max}}{V}\right)} = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C^2 (1 - \tau)^2} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2}$$

$$\tau = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{K}}} \Leftrightarrow \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{K}} + 1 \Leftrightarrow \sqrt{K} = \frac{\tau}{1 - \tau} = \frac{1}{\frac{1}{\tau} - 1}$$

كل زيادة في ثابتة التوازن تؤدي إلى نقصان قيمة المقام أي الزيادة في قيمة نسبة التقدم τ .
كلما كانت ثابتة التوازن كبيرة ، كلما كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة .