

حالة توازن مجموعة كيميائية

التوجيهات المتعلقة بالدرس:

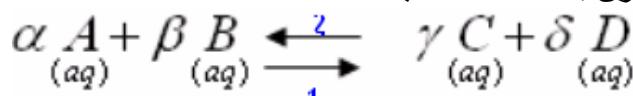
حالة توازن مجموعة كيميائية

- خارج التفاعل Q_r : التعبير الحرفي بدلالة التركيز المولية لأنواع المذابة بالنسبة لحالة معينة للمجموعة.
- تعليم 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_{eq} .
- ثانية التوازن K المفرونة 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:



α, β, γ و δ المعاملات التنسابية.

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

خارج هذا التفاعل Q_r تعطيه العلاقة التالية:

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

(2) الأصطلاح :

في تعبير خارج التفاعل Q_r لا نعتبر سوى أنواع الكيميائية المذابة في محلول المائي ، فلا يظهر المذيب (الماء) أو الأجسام الصلبة في كتابة تعبير خارج التفاعل ، حتى وإن كانت ظاهرة في المعادلة الحصيلة لتفاعل.

(3) أمثلة توضيحية:

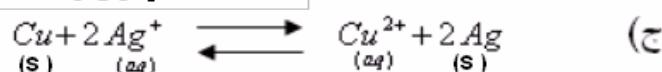
لنعطي تعبير خارج التفاعل المفرون بالتفاعل في المنحى (1) بالنسبة لكل من التحولات التالية:



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



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



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



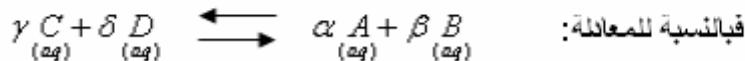
$$Q_r = \frac{1}{[Fe^{3+}][OH^-]^3}$$



(ج)

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

ملحوظة: إن خارج التفاعل Q_r مقرون بمعادلة التفاعل مكتوبة في منحى معين .
إذا كتبنا المعادلة السابقة في المنحى المعاكس، خارج تفاعله 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 التوازن، يرمز إليه بـ $Q_{r, eq}$ ، وهو القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما يتحقق التوازن.

عند التوازن ، التراكيز الفعلية للأنواع الكيميائية تبقى ثابتة ويمكن 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 **الموصلة** $G = \frac{1}{R}$ ، عبر عنها بـ: السيمينس S لمحلول إلكتروليتي. (وموصلة G لجزء

محلول إلكتروليتي مقطعيه S وطوله ℓ يعبر عنه كما يلي: $G = \sigma \cdot \frac{S}{\ell}$

ووحدتها $S.m^{-1}$. وبذلك تمكن الخلية من معرفة موصلية محلول.

ومن جهة أخرى نعلم أن الموصلية σ مرتبطة بالتراكيز الفعلية للأنواع الأيونية M^+ و X^- المتواجدة في محلول بالعلاقة:

$$\sigma = \lambda_{M^+} \left[M^+ \right] + \lambda_{X^-} \left[X^- \right]$$

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

حيث λ_M و λ_X **الموصلية المولية الأيونية** ($S.m^2/mol$) لجزء من M^+ و X^- . ووحدة التركيز c هي mol / m^3 .

ويعرفه الموصلية والموصلية المولية الأيونية بمعرفة التراكيز وبذلك يمكن تحديد قيمة معامل التفاعل.

ب) تطبيق:

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

أ) حدد التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذكورة في محلول عندما يتحقق التوازن .

ب) أوجد قيمة خارج التفاعل $Q_{r, eq}$ عند التوازن.

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

أ) جدول التقدم:

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

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

إذن عند التوازن : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \cdot \frac{x_{eq}}{V_s}$

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

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

ب) خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ عند التوازن.

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

III ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي:

1) خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ عند درجة حرارة ثابتة.

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

2) تعريف ثابتة التوازن :

ثابتة التوازن لتفاعل كيميائي معدلته :

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^\alpha [D]_{eq}^\beta}{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta} \quad \text{تكتب كما يلى :}$$

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.

فمثلاً بالنسبة للتوازن :

$$K' = \frac{1}{k} = \frac{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta}{[C]_{eq}^\alpha [D]_{eq}^\beta} \quad \text{لدينا :}$$

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					الحالات
CH_3COOH	$+ H_2O$	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+ H_3O^+$	
$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$		$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$	النقدم
n_i	متوفرة		0	0	الحالة البدئية
$n_i - x$	متوفرة		x	x	حالة التحول
$n_i - x_{eq}$	متوفرة		x_{eq}	x_{eq}	حالة التوازن

نحصل على النقدم الأقصى عند اختفاء المتفاعل المد كلّياً ، أي:

$$\xi = \frac{x_{eq}}{n_i} = \frac{x_{eq}}{n_i(CH_3COOH)} = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{c} \quad \text{نسبة تقدم التفاعل عند التوازن هي:}$$

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

البيان :

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

الشيء الذي يبين أنه كلما كان المحلول مخففا كلما كانت نسبة التقدم عند التوازن كبيرة.

تعلق 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:

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

حيث المتفاعلات لها نفس التركيز البدئي C . (أي $n(A)_0 = n(B)_0$) جدول تقدم التفاعل يكتب كما يلي :

معادلة التفاعل				الحالة
كميات المادة		التقدم		
بالمول				الحالة البدئية
$n_0(A)$	$n_0(B)$	0	0	0
$n_0(A)-x_{\text{eq}}$	$n_0(B)-x_{\text{eq}}$	x_{eq}	x_{eq}	حالة التوازن

لعرض هذا الجدول بجدول يتضمن التراكيز عوض كميات المادة.
نلاحظ أولاً أن:

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

إذن:

بقسمة جميع كميات المادة الواردة في الجدول السابق بعد تعويض x_{eq} على حجم المحلول نحصل على الجدول التالي:

معادلة التفاعل				الحالة
كميات المادة		التقدم		
بالمول				الحالة البدئية
C	C	0	0	0
$C - \tau \cdot C$	$C - \tau \cdot C$	$\tau \cdot C$	$\tau \cdot C$	حالة التوازن

$$K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$$

تعبير ثابتة التوازن يصبح :

$$(\tau = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{K}}})$$

هذا التعبير يبين أن نسبة تقدم التفاعل عند التوازن تتعلق بثابتة التوازن.

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