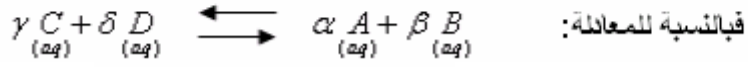




$$Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2}$$

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 $S.m^{-1}$.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** ($S.m^2 / mol$) 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 : $\sigma = 343 \mu S.cm^{-1}$.

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

(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.



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

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:

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

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

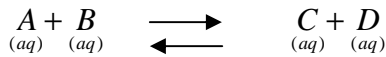
نسبة تقدم التفاعل عند لتوازن هي:

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 %	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:

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

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

جدول تقدم التفاعل يكتب كما يلي :

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