

حالة توازن مجموعة كيميائية

ذ. الغيزال

www.ibnalkhatib2.canalblog.com

المعارف والمهارات المكتسبة (المستحقة):

1. استعمال العلاقة التي تربط المواصلة G بالتركيز الفعلية للأيونات $[X_i]$ المتواجدة في المحلول
2. عندما يتحقق التوازن الكيميائي ، تبقى كميات مادة الأنواع الكيميائية المشاركة في التفاعل ثابتة وأن هذا التوازن ديناميكي .
3. الكتابة الحرفية لخارج التفاعل Q_r انطلاقا من معادلة التفاعل الحاصل ، وأن هذا الحاصل يأخذ قيمة ثابتة عند التوازن ويساوي Q_{eq} وأن قيمته لا تتعلق بالتركيب البدئي . Q_{eq} مقدار عددي يميز التفاعل المقابل له
4. يتعلق التقدم النهائي لتحول كيميائي تتعلق ثباتة التوازن و بالتركيب البدئي للمجموعة .

I) خارج التفاعل: Q_r

(1.1) تعريف :

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad \text{نعرف} \quad \alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D \quad \text{تعتبر التفاعل التالي :}$$

يعبر عن التراكيز ب: mol.L^{-1} الحاصل Q_r لا بعد له (بدون وحدة)

⚡ لا تمثل في حاصل التفاعل إلا الأنواع المذابة في المحلول .

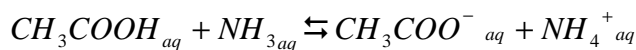
⚡ عندما يدخل في التفاعل أجسام صلبة أو الماء كمذيب ، تمثل هذه الأجسام في حاصل التفاعل ب **العدد 1** :

⚡ إن حاصل التفاعل في كتابة مباشرة هو مقلوب حاصل التفاعل في المنحى المعاكس : $Q_r = 1/Q'_r$

(2.1) تطبيقات :

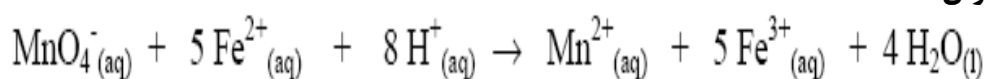
1. محاليل متجانسة :

⚡ تفاعل حمض - قاعدة :



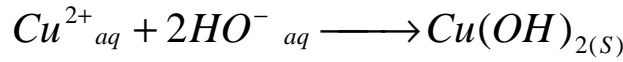
$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-]_{aq} \cdot [NH_4^+]_{aq}}{[CH_3COOH]_{aq} [NH_3]_{aq}}$$

⚡ تفاعل أكسدة واختزال :



$$Q_r = \frac{[Mn^{2+}]_{aq} \cdot [Fe^{2+}]_{aq}^5 \cdot 1}{[MnO_4^-]_{aq} [Fe^{2+}]_{aq}^5 [H^+]^8}$$

2. محاليل غير متجانسة



$$Q_r = \frac{1}{[Cu^{2+}]_{aq} [HO^-]_{aq}^2}$$

(II) خارج التفاعل عند حالة التوازن : $Q_{r, \text{éq}}$

(1.2) تذكير : قياس المواصلة (هذه الفقرة خاصة بالتلاميذ الذين لم يدرسوا المقرر الجديد للسنة الأولى)

المبدأ :

التيار الكهربائي هو انتقال لحملة الشحنة الكهربائية :

○ انتقال الإلكترونات في الموصلات الفلزية (في المنحى المعاكس للمنحى الاصطلاحي)

○ انتقال الأيونات في المحاليل الإلكتروليتية (الأيونات الموجبة في نفس المنحى الاصطلاحي والسالبة في المنحى

المعاكس) كلما كان عدد الأيونات أكبر ، كلما كانت شدة التيار الكهربائي كبيرة

قياس المواصلة إذا هو قياس شدة التيار الكهربائي والتوتر بين طرفي صفيحتين متوازيتين مساحة كل واحدة S تفصل بينهما مسافة L

وتكونان معا : خلية قياس المواصلة

المواصلة G

○ تخضع المحاليل المائية شأنها شأن الموصلات الأومية إلى قانون أوم Loi d'OHM

$$U = R.I \Leftrightarrow I = G.U$$

التوتر U بالفولط (V)

شدة التيار I بالأمبير (A)

$$R = \frac{1}{G} \Leftrightarrow G = \frac{1}{R} \text{ (SI) ب سيمنس (S)}$$

الموصلية σ

تتعلق مواصلة محلول مائي G بطبيعة وتركيز الأيونات المتواجدة في المحلول ومساحة الصفيحتين والمسافة التي تفصل بينهما

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{l} = K \cdot \sigma$$

➤ σ : موصلية المحلول وحدتها في (SI) هي $(S \cdot m^{-1})$

➤ l : المسافة بين الصفيحتين (m)

➤ K : ثابتة خلية قياس المواصلة (m)

الموصلية الأيونية المولية λ :

نعتبر محلول مائي يحتوي على أيونات : X_1, X_2, \dots, X_n (كاتيونات و أنيونات)

$$\sigma = \lambda_1 [X_1] + \lambda_2 [X_2] + \dots + \lambda_n [X_n] = \sum \lambda_i [X_i]$$

نعرف $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ الموصلية الأيونية المولية للأيونات المتواجدة في المحلول وهي تتعلق بشحنة الأيون وأبعاده و درجة الحرارة

الأيون	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	CH ₃ NH ₃ ⁺
λ en mS . m ² . mol ⁻¹ :	7,63	7,34	5,87

ملحوظة : يعبر عن التراكيز في تحديد الموصلية الأيونية بـ $mol.m^{-3}$ ومنه نستنتج العلاقات التالية :

$$1mol.m^{-3} = 10^{-3}mol.l^{-1} = 1m.mol.l^{-1}$$

$$1mol.l^{-1} = 1000mol.m^{-3}$$

(2.2) تحديد حاصل التفاعل $Q_{r,éq}$ لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء بقياس المواصلة :

قياس موصلية محلول مائي لحمض الإيثانويك ذو تركيز $C = 1,0.10^{-3}mol.l^{-1}$ أعطى : $\sigma = 4,9.10^{-3}S.m^{-1}$ ➤ معادلة التفاعل :

المعادلة الكيميائية		HCOOH(aq) + H ₂ O(l) ⇌ HCOO ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺			
حالة المجموعة	التقدم (mol)	كميات المادة (mol)			
الحالة البدئية	0	c.V	بوفرة	0	0
خلال التفاعل	x	c.V - x	بوفرة	x	x
حالة التوازن	X _{éq}	c.V - X _{éq}	بوفرة	X _{éq}	X _{éq}

التفاعل السابق تطور نحو توازن ديناميكي، حيث تستقر تراكيز الأنواع الكيميائية في القيم التالية :

$$[CH_3COOH]_{éq}; [CH_3COO^-]_{éq}; [H_3O^+]_{éq}$$

➤ تحديد تراكيز الأنواع الكيميائية عند التوازن :

$$[CH_3COO^-]_{éq} \text{ لدينا } \diamond$$

$$\sigma = [CH_3COO^-]_{éq} \cdot \lambda_{(CH_3COO^-)_{aq}} + [H_3O^+]_{éq} \cdot \lambda_{(H_3O^+)_{aq}}$$

$$X_{éq}(H_3O^+) = X_{éq}(CH_3COO^-) \Rightarrow [H_3O^+]_{éq} = [CH_3COO^-]_{éq} \quad \text{من الجدول الوصفي} :$$

نعوض في العلاقة السابقة لنحصل على تركيز :

$$\sigma = (\lambda(CH_3COO^-)_{(aq)} + \lambda(H_3O^+)_{(aq)}) \times [H_3O^+]_{éq}$$

$$[CH_3COO^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{\sigma}{\lambda(CH_3COO^-)_{(aq)} + \lambda(H_3O^+)_{(aq)}}$$

$$[CH_3COO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{4.9 * 10^{-3}}{4.1 * 10^{-3} + 3.5 * 10^{-2}} = 0.13 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$= 1.3 * 10^{-4} \text{ mol/L}$$

❖ تركيز $[CH_3COOH]_{\text{éq}}$

نطبق مبدأ انحفاظ المادة :

إن حمض الإيثانويك المدخل إلى الماء جزء منه يتفاعل ويتحول إلى أيون الإيثانوات CH_3COO^- وجزء يبقى على دون تحول CH_3COOH إذاً :

$$n_0(CH_3COOH) = n_{\text{متفاعل}}(CH_3COOH) + n_{\text{متبقي}}(CH_3COOH)$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH]_0 = C = [CH_3COOH]_{\text{éq}} + [CH_3COO^-]_{\text{éq}}$$

ومنه :

$$[CH_3COOH]_{\text{éq}} = C - [CH_3COO^-]_{\text{éq}}$$

$$[CH_3COOH]_{\text{éq}} = 1,0.10^{-3} - 1,3.10^{-4} = 8,7.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

➤ حاصل التفاعل $Q_{r,\text{éq}}$ لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \times [CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{(1,3.10^{-3})^2}{8,7.10^{-4}} = 1,9.10^{-5}$$

➤ تأثير الحالة البدئية على حاصل التفاعل عند درجة حرارة معينة :

❖ قياس موصلية محلول مائي لحمض الإيثانويك بالنسبة لتراكيز مختلفة عند 25°C أعطى النتائج التالية:

$1,0.10^{-3}$	$2,0.10^{-3}$	$5,0.10^{-3}$	$1,0.10^{-2}$	التركيز $(\text{mol.l}^{-1})^1$
$4,9.10^{-3}$	$6,9.10^{-3}$	$11,4.10^{-3}$	$16,2.10^{-3}$	الموصلية $\sigma (\text{S.m}^{-1})$

❖ باعتماد العلاقتين : نحسب حاصل التفاعل بالنسبة لمختلف التراكيز

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{c - [H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda(CH_3COO^-)_{\text{éq}} + \lambda(H_3O^+)_{\text{éq}}}$$

$1,0.10^{-3}$	$2,0.10^{-3}$	$5,0.10^{-3}$	$1,0.10^{-2}$	التركيز $(\text{mol.l}^{-1})^1$
$1,3.10^{-4}$	$1,8.10^{-4}$	$2,9.10^{-4}$	$4,1.10^{-4}$	$(\text{mol.l}^{-1}) [H_3O^+]_{\text{éq}}$
$1,9.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	$1,8.10^{-5}$	$1,8.10^{-5}$	$Q_{r,\text{éq}}$

نلاحظ أن خارج التفاعل يبقى ثابتا رغم تغيير تركيز المذاب المستعمل .

❖ خلاصة : في حالة توازن مجموعة كيميائية يأخذ خارج التفاعل $Q_{r, \text{éq}}$ قيمة لا تتعلق بالحالة

البدئية

ثابتة التوازن K هي القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما يحصل التوازن الكيميائي $Q_{r, \text{éq}}$ عند درجة

حرارة معينة . K لا تتعلق إلا بدرجة حرارة المجموعة . خارج التوازن فإن $Q \neq K$

(2.3) العوامل المؤثرة على نسبة التقدم النهائي لتفاعل كيميائي

➤ التركيب البدئي : باعتماد القياسات السابقة لتأثير التركيز على $Q_{r, \text{éq}}$ يمكن حساب نسبة التقدم النهائي

لنفس التفاعل بحيث :

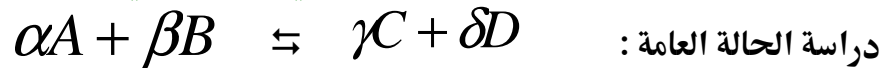
$$\tau = \frac{X_{\text{éq}}}{X_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}\text{éq}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}\text{init}}} \Leftrightarrow \tau = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_{\text{init}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{c}$$

$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	التركيز $(\text{mol.l}^{-1})^1$
$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$(\text{mol.l}^{-1}) [\text{H}_3\text{O}^+_{aq}]_{\text{éq}}$
12,5	8,8	5,8	4,1	$(\%) \tau$

استنتاج :

كلما كان محلول حمض الإيثانويك مخففا كلما كانت نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء كبيرا

➤ تأثير ثابتة التوازن : نعتبر أن تركيز A يساوي تركيز B أي : $C_A = C_B = c$



بالنسبة لتفاعلات حمض - قاعدة المعاملات التناسبية

$$\tau = \frac{X_{\text{éq}}}{X_{\text{max}}} = \frac{X_{\text{éq}}}{c \cdot V} \Rightarrow X_{\text{éq}} = c \cdot V \times \tau \quad \text{و} \quad \alpha = \beta = \gamma = \delta = 1$$

المعادلة الكيميائية		$A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$			
حالة المجموعة	التقدم (mol)	كميات المادة (mol)			
الحالة البدئية	0	$c \cdot V$	$c \cdot V$	0	0
حالة التوازن	$X_{\text{éq}}$	$c \cdot V - X_{\text{éq}}$ $cV - cV \times \tau$ $cV(1 - \tau)$	$c \cdot V - X_{\text{éq}}$ $cV - cV \times \tau$ $cV(1 - \tau)$	$X_{\text{éq}} = cV \times \tau$	$X_{\text{éq}} = cV \times \tau$

$$K = \frac{\left(\frac{cV \times \tau}{V}\right) \times \left(\frac{cV \times \tau}{V}\right)}{\left(\frac{cV \times \tau}{V}\right) \times \left(\frac{cV \times \tau}{V}\right)} = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2} \Rightarrow \tau^2(1+K) - K = 0$$

كتابة ثابتة التوازن تعطي:

بتعويض K وحل المعادلة من الدرجة الثانية السابقة نحصل على النتائج المدونة في الجدول التالي:

10^3	10^2	10^{+1}	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	ثابتة التوازن
97	91	76	76	24	9	3,0	نسبة التقدم النهائي
							τ (%)

ابتداءً من $K = 10^4$ يمكن اعتبار التفاعل كلياً ($\tau \geq 99\%$)