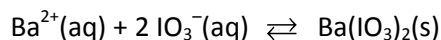


## خارج التفاعل ، ثابتة التوازن

### ( 1 ) دراسة مثال :

عندما تتواجد أيونات الباريوم  $Ba^{2+}_{(aq)}$  و أيونات الإيودات  $IO_3^-_{(aq)}$  معا ، يتكون راسب إيودات الباريوم حسب المعادلة التالية :



نمزج حجما  $V$  من محلول نترات الباريوم ( $Ba^{2+}(aq) + 2 NO_3^-(aq)$ ) تركيزه  $C$  و نفس الحجم من محلول إيودات البوتاسيوم ( $K^+(aq) + IO_3^-(aq)$ ) تركيزه  $C'$  .

جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$Ba^{2+}(aq)$	+	$2 IO_3^-(aq)$	$\rightleftharpoons$	$Ba(IO_3)_2(s)$
حالة المجموعة	التقدم	$n(Ba^{2+})$		$n(IO_3^-)$		$n(Ba(IO_3)_2)$
الحالة البدئية	0	$cV$		$c'V$		0
خلال التفاعل	$x$	$cV - x$		$c'V - 2x$		$x$
الحالة النهائية	$x_f$	$cV - x_f$		$c'V - 2x_f$		$x_f$

موصلية الوسط التفاعلي هي :

$$\sigma = \lambda(Ba^{2+}) \frac{(cV - x_f)}{2V} + \lambda(IO_3^-) \frac{(c'V - 2x_f)}{2V} + \lambda(NO_3^-) \frac{2cV}{2V} + \lambda(K^+) \frac{c'V}{2V}$$

$$\sigma = - \left( \frac{\lambda(Ba^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(IO_3^-)}{V} \right) x_f + \left( \frac{\lambda(Ba^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(IO_3^-)c'}{2} + \lambda(NO_3^-)c + \frac{\lambda(K^+)c'}{2} \right)$$

$$x_f = \frac{\left[ \left( \frac{\lambda(Ba^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(IO_3^-)c'}{2} + \lambda(NO_3^-)c + \frac{\lambda(K^+)c'}{2} \right) - \sigma \right]}{\left( \frac{\lambda(Ba^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(IO_3^-)}{V} \right)}$$

في حالة عدم حدوث تفاعل  $x_f = 0$  ، موصلية المحلول تصبح :  $\sigma_0 = \frac{\lambda(Ba^{2+})c}{2} + \frac{\lambda(IO_3^-)c'}{2} + \lambda(NO_3^-)c + \frac{\lambda(K^+)c'}{2}$

$$x_f = \frac{[\sigma_0 - \sigma]}{\left( \frac{\lambda(Ba^{2+})}{2V} + \frac{\lambda(IO_3^-)}{V} \right)}$$

وبذلك نكتب :

نستنتج أن قياس موصلية الوسط التفاعلي تمكن من تحديد التقدم النهائي للتفاعل .  
نجز عدة أوساط تفاعلية ، و ندون القياسات في الجدول التالي :

المحلول	$[Ba^{2+}]_i$	$[IO_3^-]_i$	$x_f$ (mol)	$x_{max}$ (mol)	$\tau$
1	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	0,94
2	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,95
3	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$6,02 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,97
4	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,86

نلاحظ أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل مرتبط بالتراكيز البدئية للمتفاعلات .  
اذن هناك علاقة تربط بين نسبة التقدم و التراكيز . فما هي هذه العلاقة ؟

### ( 2 ) خارج التفاعل في حالة معينة :

#### ( 1. 2 ) تعريف :

خارج التفاعل  $Q_r$  مقدار يميز المجموعة الكيميائية و هي في حالة ما . قيمته خلال التفاعل تدلنا على مدى تقدم التفاعل الجاري ، و تعبيره يتعلق بطبيعة المجموعة .



$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \times [D]^\delta}{[A]^\alpha \times [B]^\beta} \quad \text{نعرف خارج التفاعل } Q_r \text{ بالعلاقة :}$$

حيث : [A] ; [B] ; [C] ; [D] تمثل التراكيز المولية بوحدة  $\text{mol.l}^{-1}$  المتفاعلات و النواتج ، و  $\alpha; \beta; \gamma; \delta$  المعاملات الستوكيومترية الموافقة .

### \*ملاحظات :

-  $Q_r$  مقدار بدون وحدة .

- عند حساب  $Q_r$  نستعمل في البسط تراكيز النواتج و في المقام تراكيز المتفاعلات مرفقة بأس يمثل المعاملات الستوكيومترية .

- يمثل  $Q_{r,i}$  خارج التفاعل في الحالة البدئية ، بينما يعبر  $Q_{r,f}$  خارج التفاعل في الحالة النهائية .. مما يدل على أن خارج التفاعل  $Q_r$  يتغير تبعاً لتطور المجموعة الكيميائية .

### \*اصطلاحات تخص حساب خارج التفاعل :

- سلوك نوع كيميائي مرتبط بالحالة الفيزيائية ( صلبة ، سائلة ، غازية أو مميهة ) لهذا النوع . في حالة الأنواع المميهة ، يقاس سلوكها بواسطة تراكيزها المولية بوحدة  $\text{mol.l}^{-1}$  .

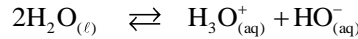
- إذا كان النوع هو جزيئة الماء ( المذيب ) العدد المتخذ لقياس سلوكه هو 1 .

- إذا كان النوع صلب غير مذاب ، فإن العدد الذي يقاس سلوكه يساوي 1 .

### 2 - 2 ( أمثلة ) :

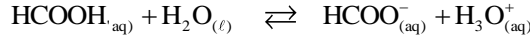
#### \*في وسط متجانس :

\*على الدوام الماء مقر توازن يسمى التحلل الذاتي البروتوني ، معادلته تكتب على الشكل :



خارج التفاعل يكتب :  $Q_r = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$

\*حمض الميثانويك يتفاعل مع الماء حسب المعادلة :



خارج التفاعل هو :  $Q_r = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$

حيث ، عندما نذخل كمية المادة n من حمض الميثانويك في الحجم V من الماء ، خارج التفاعل له التعبير :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \times \left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{n-x}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)V}$$

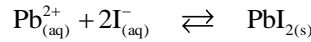
مع x تقدم التفاعل .

في الحالة البدئية ( $x = 0$ ) خارج التفاعل منعدم .

في الحالة النهائية و عندما يكون التفاعل كليا ( $x = n$ ) فإن خارج التفاعل يؤول إلى مالانهاية .

#### \*في وسط غير متجانس :

عندما نمزج بين محلول يحتوي على أيونات الرصاص (II) وأيونات اليودور ، نلاحظ ترسب ليودور الرصاص الصلب ، حسب المعادلة :



خارج التفاعل يكتب :  $Q_r = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2}$

### 3 ( خارج التفاعل عند التوازن : ثابتة التوازن .

#### 3 - 1 ( خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r, \text{éq}}$ .

نسمي خارج التفاعل عند التوازن  $Q_{r, \text{éq}}$  القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما تكون المجموعة الكيميائية المعنية في حالة توازن .

$$Q_{r, \text{éq}} = \frac{[\text{C}]_{\text{éq}}^c \times [\text{D}]_{\text{éq}}^d}{[\text{A}]_{\text{éq}}^a \times [\text{B}]_{\text{éq}}^b}$$

بصفة عامة تعبيره هو :

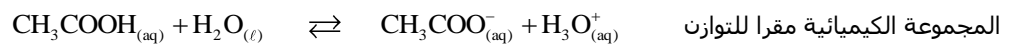
لتحديد  $Q_{r, \text{éq}}$  نستعمل عدة تقنيات تجريبية لقياس التراكيز المولية عند التوازن ، نذكر منها :

- الموصلية بالنسبة للمجموعات الكيميائية التي تتدخل في تطورها الأيونات .

- قياس pH بالنسبة للمجموعات الكيميائية التي تكون مقر تفاعلات حمض - قاعدة .

#### \*مثال : دراسة محلول حمض الإيتانويك .

لنعتبر محلولاً لحمض الإيتانويك  $\text{CH}_3\text{COOH}$  تركيزه  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  .



لننشئ الجدول الوصفي لتقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
حالة المجموعة	التقدم	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
الحالة البدئية	0	$1,0 \cdot 10^{-2} V$	وافر	0	0
حالة وسيطية	x	$1,0 \cdot 10^{-2} V - x$	وافر	x	x
الحالة النهائية	$x_f$	$1,0 \cdot 10^{-2} V - x_f$	وافر	$x_f$	$x_f$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \quad \text{تعبير خارج التفاعل هو :}$$

معرفة موصلية المحلول  $\sigma$  تمكن من استنتاج  $x_f$  و بذلك التراكيز المولية للأنواع الكيميائية عند التوازن ، و منه  $Q_{r,\text{éq}}$  .

$$\sigma = \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \times [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{موصلية المحلول لها التعبير :}$$

$$\sigma = [\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)] \times \frac{x_f}{V} \quad \text{و منه نكتب :}$$

لدينا من خلال جداول المعطيات :  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  و  $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 قياس موصلية المحلول أعطى النتيجة :  $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  : هذا يمكن من استنتاج :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V} = \frac{\sigma}{\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)} = 4,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-2} - \frac{x_f}{V} = 9,6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{(4,1 \cdot 10^{-4})^2}{9,6 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{يمكن إذن حساب :}$$

هذه القيمة غير مرتبطة بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية .

### 2 - 3 ثابتة التوازن K .

خارج التفاعل لمجموعة كيميائية عند التوازن ثابتة لا تتعلق بالحالة البدئية للمجموعة . نمرز لها بالحرف K .

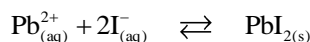
$$Q_{r,\text{éq}} = K$$

تكون ثوابت التوازن مدونة في جداول ، مثلا :

- يتميز توازن حمض مع الماء بثابتة توازن

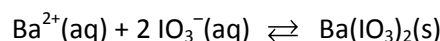
$\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$K = 1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$K = 1,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$K = 6,8 \cdot 10^{-5}$

- تكون يودور الرصاص (II) حسب المعادلة :



له ثابتة التوازن ( الترسيب )  $K = 1,5 \cdot 10^8$  .

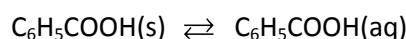
- تكون يودات الباريوم :



$$\frac{1}{[\text{Ba}^{2+}(\text{aq})]_{\text{éq}} \times ([\text{IO}_3^-(\text{aq})]_{\text{éq}})^2} = K = 6,6 \cdot 10^8 \quad \text{له ثابتة التوازن } K = 6,6 \cdot 10^8$$

### 3 - 3 تأثير درجة الحرارة :

لنعتبر ذوبان حمض البنزويك :



خارج التفاعل عند التوازن له التعبير :

$$Q_{r,\text{éq}} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq})]_{\text{éq}} = K$$

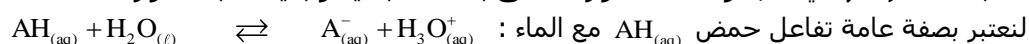
أي ارتفاع لدرجة الحرارة يمكن من ذوبان الحمض أكثر ، حيث يمكن أن نحصل على اختفاء كلي ، مما يعني تزايد تركيز حمض البنزويك . و بذلك ترتفع قيمة ثابتة التوازن K .  
 نستنتج أن ثابتة التوازن ترتفع بارتفاع درجة الحرارة . تناقص درجة الحرارة يؤدي إلى تبلور حمض البنزويك و بالتالي تناقص K .  
 بالنسبة لإيتانوات الصوديوم (CH<sub>3</sub>COONa) ، ثابتة التوازن تنقص عند ارتفاع درجة الحرارة .

### \*خلاصة\*

**ثابتة التوازن K لتفاعل كيميائي  
 لا تتعلق سوى بدرجة حرارة المجموعة .**

#### 4 ( نسبة التقدم النهائي عند التوازن الكيميائي :

نسبة التقدم النهائي لمجموعة عند التوازن تتعلق بالحالة البدئية و بقيمة ثابتة التوازن ،



إذا كان C<sub>i</sub> هو تركيز الحمض المذخ في الحجم V من الماء ، فإن التقدم الأقصى هو x<sub>max</sub> = C<sub>i</sub>·V و نسبة التقدم النهائي

$$\text{هي } \tau = \frac{x_f}{C_i \cdot V}$$

معادلة التفاعل		AH	+	H <sub>2</sub> O	⇌	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
حالة المجموعة	التقدم	n(AH)		n(H <sub>2</sub> O)		n(A <sup>-</sup> )		n(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )
الحالة البدئية	0	c <sub>i</sub> V		وافر		0		0
الحالة النهائية	x <sub>f</sub> = τ c <sub>i</sub> V	c <sub>i</sub> V - x <sub>f</sub> = (1 - τ) c <sub>i</sub> V		وافر		x <sub>f</sub> = τ c <sub>i</sub> V		x <sub>f</sub> = τ c <sub>i</sub> V

خارج التفاعل عند التوازن يكتب على الشكل :

$$Q_{\tau, \text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

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

و بذلك نكتب :

$$\tau^2 + \frac{(\tau - 1)K}{c_i} = 0 \quad \text{و بذلك فإن نسبة التقدم النهائي } \tau \text{ حل للمعادلة ( من الدرجة الثانية ) التالية :}$$

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي تتعلق بثابتة التوازن K و الحالة البدئية ( C<sub>i</sub> ) .

#### \*ملحوظة :

يمكن أن نعتبر التفاعل كلي إذا كانت نسبة التقدم النهائي أكبر من 99% . بما أن τ مرتبطة ب K و كذلك الحالة

البدئية ، فإنه من غير الممكن أن نعطي معيارا متعلقا فقط ب K للتنبؤ بأن التفاعل كلي .

لكن ، غالبا بالنسبة للحالات المدروسة هذه السنة ، إذا كانت ثابتة التوازن أكبر من 10<sup>4</sup> فإن التفاعل يعتبر كليا .

#### مثال :

##### نسبة التقدم النهائي و الحالة البدئية :

نعتبر محلولين (S<sub>1</sub>) و (S<sub>2</sub>) لحمض البروبانويك ، تركيزهما على التوالي : C<sub>1</sub> = 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> و C<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> .

نقيس الموصلية لكل محلول فنجد : σ<sub>1</sub> = 143x10<sup>-4</sup> S.m<sup>-1</sup> و σ<sub>2</sub> = 43x10<sup>-4</sup> S.m<sup>-1</sup> .

في كل محلول يحدث تفاعل بين حمض البروبانويك و الماء . نعين التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في كل محلول عند التوازن ، ثم نعين النسبة النهائية لتقدم التفاعل في كل حالة .

علما أن : λ(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) = 35mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> و λ(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>) = 3,74mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>



$$\text{حسب تعريف موصلية محلول : } \sigma_1 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[C_2H_5COO^-]_f = [H_3O^+]_f \quad : \text{و بما أن}$$

$$\sigma_1 = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+]_f + \lambda(C_2H_5COO^-) \cdot [C_2H_5COO^-]_f = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)) \cdot [H_3O^+]_f \quad : \text{فإن}$$

و منه في المحلول الأول لدينا :

$$[H_3O^+]_f = [C_2H_5COO^-]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)} = \frac{143 \times 10^{-4}}{(35 + 3,74) \times 10^{-3}} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_2H_5COOH]_f = C_1 - [C_2H_5COO^-]_f = 10^{-2} - 3,7 \times 10^{-4} = 9,63 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{و}$$

في المحلول الثاني نحصل على :

$$[H_3O^+]_f = [C_2H_5COO^-]_f = \frac{\sigma_1}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_2H_5COO^-)} = \frac{43 \times 10^{-4}}{(35 + 3,74) \times 10^{-3}} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

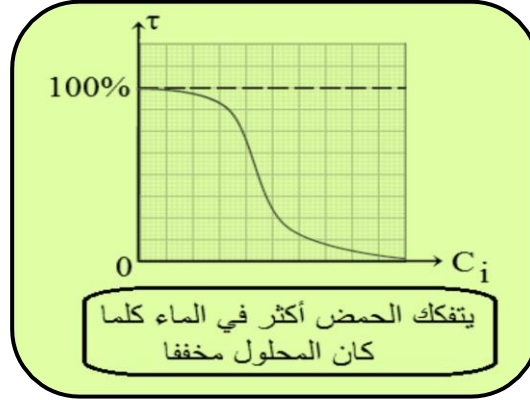
$$[C_2H_5COOH]_f = C_1 - [C_2H_5COO^-]_f = 10^{-3} - 1,12 \times 10^{-4} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{و}$$

\*حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل في كل حالة :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_f \cdot V}{C_1 \cdot V} = \frac{3,7 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 3,7\% \quad : \text{في المحلول } (S_1) \text{ يكون}$$

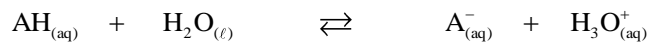
$$\tau_f = \frac{1,12 \times 10^{-4}}{10^{-3}} = 11,2\% \quad : \text{بنفس الطريقة نحصل في المحلول } (S_2) \text{ على}$$

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل  $\tau_f$  تتعلق بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية .



. نسبة التقدم النهائي و ثابتة التوازن :

نعتبر التفاعل الحاصل بين حمض عضوي RCOOH ( يمكن أن نرمز له ب AH ) و الماء :



ليكن C التركيز المولي للمحلول الذي حجمه V ، إذن :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{C \cdot V} \quad , \quad x_{\max} = C \cdot V \quad \text{و خارج التفاعل في الحالة النهائية هو}$$

$$Q_{r,f} = K = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = \frac{\frac{x_f^2}{V^2}}{C - \frac{x_f}{V}} = \frac{x_f^2 / V}{C \cdot V - x_f} = \frac{\tau^2 \cdot C^2 \cdot V^2 / V}{C \cdot V - \tau \cdot C \cdot V} = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}$$

نستنتج أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل تتعلق بثابتة التوازن K .

كلما تزايدت النسبة النهائية للتقدم كلما تزايدت ثابتة التوازن .

بالنسبة ل  $K > 10^4$  نحصل على  $\tau > 99\%$  و بالتالي يكون التحول كليا .