4 حالة التوازن لمجموعة كيميائية

I . خارج التفاعل

تعريف

نعتبر مجموعة كيميائية في محلول مائي خاضعة لتحول كيميائي معادلته:

$$aA_{aq} + bB_{aq} \rightleftarrows cC_{aq} + dD_{aq}$$

في حالة ما للمجموعة يعرف خارج التفاعل بالكسر التالي: $Q_r = \dfrac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

مع الاصطلاحات التالية:

- ✓ في تعبير Q_r لا نمثل سوى الأنواع الكيميائية المذابة في المحلول و لا نعتبر الأنواع الصلبة أو الرواسب أو الغازات غير المذابة في المحلول.
- ✓ التراكيز معبر عنها بالوحدة $mol \cdot l^{-1}$ لكن نعتبر Q_r عددا بدون وحدة.
- ✓ في حالة تدخل الماء(الذي هو المذيب)كمتفاعل أو كناتج، لا نعتبر تركيزه ضمن تعبير Q_r .

• أمثلة:

معادلة التفاعل	خارج التفاعل
$CH_3CO_2H_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftarrows CH_3CO_2^-{}_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$	$Q_r = \dfrac{[CH_3CO_2^-] \cdot [NH_4^+]}{[CH_3CO_2H] \cdot [NH_3]}$
$CH_3CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \rightleftarrows H_3O^+{}_{(aq)} + CH_3CO_2^-{}_{(aq)}$	$Q_r = \dfrac{[H_3O^+] \cdot [CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$
$2I^-{}_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} \rightleftarrows I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$Q_r = \dfrac{[I_2] \cdot [SO_4^{2-}]^2}{[I^-]^2 \cdot [S_2O_8^{2-}]}$
$Zn_{(s)} + Cu^{2+}{}_{(aq)} \rightleftarrows Zn^{2+}{}_{(aq)} + Cu_{(s)}$	$Q_r = \dfrac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

▪ في المعادلة الكيميائية يشار إلى الحالة الفيزيائية لمكونات المجموعة:

(aq) : مميه (l) : سائل (s) : صلب (g) : غاز

▪ يميز خارج التفاعل حالة المجموعة الكيميائية و يتعلق بتقدم التفاعل.

II . ثابتة التوازن

• تعريف ثابتة التوازن

تتغير قيمة خارج التفاعل خلال تطور المجموعة من قيمته البدئية Q_{r_i} إلى أن تستقر على قيمة ثابتة $Q_{r_{éq}}$ عند بلوغ المجموعة حالة التوازن .

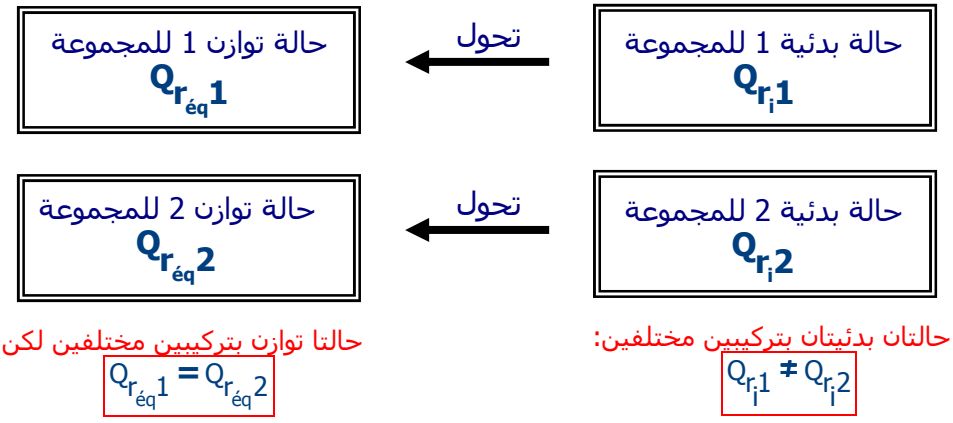
تعريف

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل كيميائي تساوي القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عند حالة التوازن للمجموعة الكيميائية: $K = Q_{r_{éq}}$

إذا كان: $K > 1.10^4$ يعتبر التحول كليا.

خاصيات

- تتعلق ثابتة التوازن K بمعادلة التفاعل،
- تتعلق ثابتة التوازن K بدرجة الحرارة للخليط التفاعلي،
- لا تتعلق ثابتة التوازن K بالتركيب البدئي للمجموعة الكيميائية.



• تحديد ثابتة التوازن بقياس المواصلة

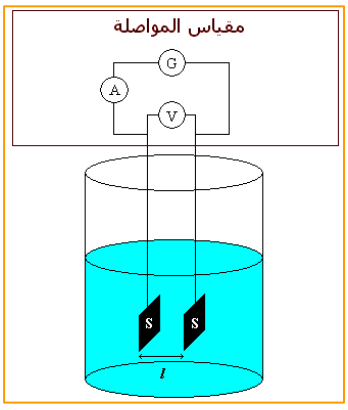
▪ تذكير:

يعبر عن مواصلة جزء من محلول مائي أيوني بالعلاقة التالية:

$$G = \sigma . \frac{S}{L}$$

بالنسبة لخلية مقياس المواصلة S تمثل مساحة صفيحة الخلية و L المسافة بين الصفيحتين و بالنسبة للمحلول σ تمثل موصليته.

يمكن كتابة هذه العلاقة على الشكل التالي: $\sigma = k.G$ حيث $k = \frac{L}{S}$ ثابتة تميز الخلية.



موصلية محلول مائي أيوني تتعلق بنوعية الأيونات و بتراكيزها حسب العلاقة التالية:

$$\sigma = \Sigma \lambda_i [X_i]$$

λ_i تمثل الموصلية المولية الأيونية لأيون و $[X_i]$ تركيزه المولي في المحلول.

الوحدات:

G	(S)
σ	($S.m^{-1}$)
$[X_i]$	($mol.m^{-3}$)
λ_i	($S.m^2.mol^{-1}$)

- مبدأ الطريقة:

قياس موصلية المحلول عند حالة التوازن يمكن من تحديد تراكيز الأيونات ثم تقدم التفاعل ومنه نستنتج تراكيز باقي الأنواع الكيميائية الأخرى عند حالة التوازن. و بالتالي يمكن تحديد خارج التفاعل عند حالة التوازن.

- مثال:

نعتبر تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء الذي معادلته:

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3CO_2^-$$

ننشئ جدول تقدم هذا التفاعل:

معادلة التفاعل	$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$			
كمية المادة في الحالة البدئية t = 0	0	0	وافرة	c.V
كمية المادة خلال التحول	x	x	وافرة	c.V - x
كمية المادة عند حالة التوازن	$x_{éq}$	$x_{éq}$	وافرة	$c.V - x_{éq}$

تعبير خارج التفاعل عند حالة التوازن:

$$Q_{réq} = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$$

تعبير موصلية المحلول:

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

باعتبار الجدول الوصفي:

$$[H_3O^+]_{éq} = [CH_3CO_2^-]_{éq} = \frac{x_{éq}}{V}$$

و

$$[CH_3COOH]_{éq} = c - \frac{x_{éq}}{V}$$

نستنتج:

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

و

$$[CH_3COOH]_{éq} = c - \frac{\sigma}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(CH_3COO^-)}$$

يرمز للتراكيز المولية عند التوازن بالرمز التالي: $[X]_{éq}$

يجوز أيضا استعمال الرمز: $[X]_f$

لأن الحالة النهائية للمجموعة هي حالة التوازن.

III . العوامل المؤثرة على نسبة التقدم النهائي لتفاعل كيميائي

خاصية

تتعلق نسبة التقدم النهائي $\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}}$ بالعاملين التاليين:

- ✓ ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل،
- ✓ التركيب البدئي للمجموعة الكيميائية.

تمارين

التمرين 1

أعطى قياس pH محلول مائي لحمض HA تركيزه $c = 2,8.10^{-2}\ mol.l^{-1}$ و حجمه $V = 100\ ml$ النتيجة التالية: $pH = 2,8$.

1- أحسب قيمة تقدم التفاعل عند التوازن.

2- أحسب التراكيز المولية لمكونات المجموعة ثم استنتج قيمة ثابتة التوازن.

3- ما قيمة ثابتة التوازن بالنسبة لمحلول تركيزه $c' = 1,0.10^{-2}\ mol.l^{-1}$ ؟

التمرين 2

يتفاعل 0,1 mol من حمض الميثانويك HCOOH مع 0,1 mol من بروبانوات الصوديوم.يمثل أيون البروبانوات القاعدة المرافقة لحمض البروبانويك C_2H_5COOH .

1- أكتب معادلة التفاعل.

2- أكتب تعبير خارج التفاعل و تعبير ثابتة التوازن.

3- عبر عن ثابتة التوازن بدلالة التقدم النهائي للتفاعل.

4- علما أن نسبة التقدم النهائي للتفاعل تساوي 76 %، أحسب ثابتة التوازن.

التمرين 3

أعطى قياس مواصلة جزء من محلول مائي لحمض البنزويك C_6H_5COOH تركيزه $c = 5,00.10^{-3}\ mol.l^{-1}$ النتيجة التالية

$G = 1,60.10^{-4}\ S$. ثابتة خلية مقياس المواصلة تساوي $k = 150\ m^{-1}$.

1- أكتب معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء.

2- أحسب تراكيز الأنواع الكيميائية في المحلول.

3- أحسب ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل.

معطيات: $\lambda_{C_6H_5COO^-} = 3,24\ mS.m^2.mol^{-1}$ و $\lambda_{H_3O^+} = 35,0\ mS.m^2.mol^{-1}$

التمرين 4

لمحلول مائي لحمض الفلوريدريك HF تركيزه $c = 2,0.10^{-2} mol.l^{-1}$ و $pH = 2,5$.نعتبر الحجم $V = 500\ ml$ من هذا المحلول.

1- أكتب معادلة تفاعل حمض الفلوريدريك مع الماء.

2- أنشئ الجدول الوصفي لتقدم التفاعل.

3- حدد التركيب المولي المجموعة الكيميائية في اللحظة التي يكون فيها تقدم التفاعل هو $x = 1,0.10^{-3}\ mol$.

4- حدد خارج التفاعل في نفس اللحظة.

5- أحسب ثابتة التوازن.

6- هل المجموعة في حالة توازن عندما يكون $x = 1,0.10^{-3}\ mol$؟ علل جوابك.