

حالة التوازن لمجموعة

1. التفكير حول الموصلة:

1.1. موصلة جزء من محلول إلكتروليتي

المحلول الإلكتروني هو محلول يحتوي على أيونات أي يسمح بمرور التيار. موصلة جزء من محلول إلكتروليتي G هي مقلوب مقاومة هذا الجزء يعبر عنها بالسيمنس رمزه S . يمكن قياس موصلة الجزء بغمز إلكترودين في المحلول وإخضاعها لتوتر U حيث يمر في المحلول تيار كهربائي شدته I . فنعتبر عن الموصلة بالعلاقة:

$$G = \frac{I}{U}$$

نسمي الإلكترونيين بخلية التوصيلة.

1.2. موصلية محلول إلكتروليتي

تعتبر موصلية محلول عن استعداد المحلول لتوصيل التيار الكهربائي. وحدتها $S.m^{-1}$. تكون موصلية محلول متناسبة مع موصلة جزء منه. $\sigma = K.G$.

K ثابتة التناسب وحدتها m^{-1} .

إذا كانت الخلية مكونة من إلكترودين تفصل بينهما المسافة L ومساحتهما المغمورة في المحلول هي S فإن

$$K = \frac{L}{S}$$

1.3. الموصلية المولية الأيونية لأيون

يتميز كل أيون في المحلول بموصلية مولية أيونية يرمز لها ب: λ . وحدتها $S.m^2.mol^{-1}$. ترتبط الموصلية الأيونية المولية بدرجة الحرارة، وبطبيعة المذيب.

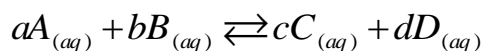
موصلة محلول أيوني يحتوي على p أيون أحادي الشحنة رمزها X_i ، ولها موصلية مولية أيونية λ_i

وتركيزها $[X_i]$ تساوي: $\sigma = \lambda_1[X_1] + \lambda_2[X_2] + \lambda_3[X_3] + \dots + \lambda_n[X_n] = \sum_{i=1}^n \lambda_i[X_i]$

2. خارج التفاعل Q_r :

2.1. تعريف:

عند اعتبار مجموعة كيميائية تعرف تحولا كيميائيا معادلة تفاعله كالتالي:

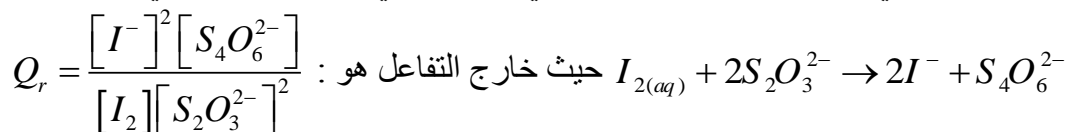


حيث المتفاعلات والنواتج في المحلول المائي.

يعرف خارج التفاعل Q_r أثناء حالة من تطور المجموعة الكيميائية كما يلي: $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

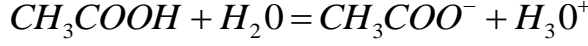
حيث $[A]$ مثلا هو عدد بدون وحدة ويساوي قيمة تركيز النوع A . خارج القسمة هو عدد بدون وحدة.

مثال تفاعل ثنائي اليود وأيون تيوكبريتات في محلول مائي: معادلة التفاعل هي:



2.2. حالة المذيب

بالنسبة للمذيب حتى ولو كان من المتفاعلات نعبر عنه دائما في خارج التفاعل بالقيمة 1.
مثال أثناء ذوبان حمض الإيثانويك في الماء:



$$Q = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \cdot 1$$

2.3. حالة مجموعة غير متجانسة

في الحالة التي يكون من بين المتفاعلات أو النواتج أجساما صلبة نعبر عنها في خارج التفاعل بالعدد 1.
مثال: تفاعل أيونات الهيدروكسيد مع أيونات النحاس. حيث المعادلة: $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$

$$Q_r = \frac{1}{[Cu^{2+}][OH^-]^2} \quad \text{نجد:}$$

3. ثابتة التوازن

3.1. تعريف

نقرن بكل تفاعل كيميائي ثابتة تسمى بثابتة التوازن: رمزها K. وهي مقدار بدون وحدة ولا ترتبط إلا بالتفاعل ودرجة الحرارة.

3.2. خارج التفاعل و ثابتة التوازن

تأخذ ثابتة التوازن قيمة تساوي قيمة خارج التفاعل Q_r عند التوازن.
عند التوازن $Q_{r,eq} = K$ خارج حالة التوازن $Q_r \neq K$.

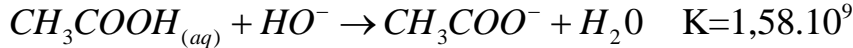
3.3. ثابتة التوازن لتحويل تام

يعتبر التفاعل تاما إذا كانت قيمة ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل جد مرتفعة، وقد اتفق الكيميائيون على اعتبار التفاعل تام إذا كانت ثابتة التوازن تساوي أو تفوق 10^4 .

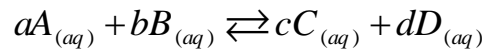


$$K=1,0 \cdot 10^{14} \text{ à } 25^\circ C$$

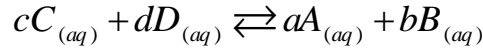
أمثل لتفاعلات تامة:



3.4. ثابتة التوازن للتفاعل المعاكس



لنعتبر التفاعلين المتعاكسين:



$$K_1 = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

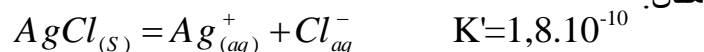
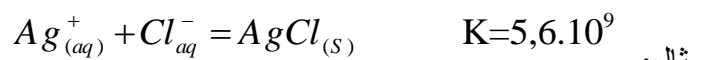
تابتتي التفاعلين هما

$$K_2 = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d}$$

نلاحظ ان $K_1 = K_2^{-1}$.

يساوي مقلوب ثابتة التوازن لتفاعل ثابتة التوازن للتفاعل المعاكس.

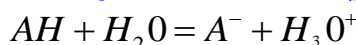
إذا كان التفاعل الأول شبه تام فإن التفاعل المعاكس جد محدود. أي تكون الثابتة الأولى مرتفعة والثانية جد منخفضة.



مثال: **4. تأثير الحالة البدئية على نسبة التقدم النهائي.**

بالنسبة لتحول كيميائي نسبة التقدم النهائي τ تكون مرتبطة بثابتة التوازن وبالحالة البدئية للتفاعل.

4.1. لنعتبر التفاعل الحمضي التالي بين حمض AH مع الماء.



نرمز ب C_{AH} لتركيز المذاب حيث $(C_{AH} = [AH]_i)$. المتفاعل المحد هو الحمض AH :

$$\text{وبالتالي: } \tau = \frac{x_{V,eq}}{C_{AH}} \text{ و } x_{V,max} = C_{AH}$$

حيث $x_{V,eq}$ التقدم الحجمي عند التوازن و $x_{V,max}$ التقدم الحجمي الأقصى

$$\text{لدينا: } K = Q_{r,eq} = \frac{x_{V,eq}^2}{C_i - x_{V,eq}} = \frac{\tau^2 \cdot C_{AH}^2}{C_{AH} - \tau C_{AH}}$$

$$\text{وبالتالي: } \frac{K}{C_{AH}} = \frac{\tau^2}{1 - \tau}$$

نعلم أن K ثابتة غير مرتبطة بالشروط البدئية. كلما صغرت K / C_{AH} . تكبر $\frac{\tau^2}{1 - \tau}$.

الدالة $f(t) = \tau^2 / (1 - \tau^2)$ دالة تزايدية في المجال $0 < \tau < 1$.

4,2 حالة المتفاعلات والنواتج توجد مذابة في المحلول المائي:

أ. الحالة العامة

لنعتبر التفاعل حيث معادلة التفاعل: $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$ حيث معاملات التناسب تساوي 1.

حسب الجدول التالي :

معادلة التفاعل		A(aq) + B(aq) = C(aq) + D(aq)			
حالة المجموعة		التركيز mol/L			
التقدم الحجمي	0	$[A]_i$	$[B]_i$	0	0
البدئية	0	$[A]_i$	$[B]_i$	0	0
النهائية	$x_{V,eq}$	$[A]_i - x_{V,eq}$	$[B]_i - x_{V,eq}$	$x_{V,eq}$	$x_{V,eq}$

$$\text{لدينا: } K = Q_{r,eq} = \frac{x_{V,eq}^2}{([A]_i - x_{V,eq}) \cdot ([B]_i - x_{V,eq})}$$

عند اعتبار A كمتفاعل محدد: يكون $x_{V,\max} = [A]_i$ و $x_{V,eq} = \frac{\tau}{[A]_i}$. ومنه

$$K = \frac{\tau^2 \cdot [A]_i^2}{([A]_i - \tau \cdot [A]_i) \cdot ([B] - \tau \cdot [A]_i)}$$

$$K = \frac{\tau^2}{(1 - \tau) \left(\frac{[B]_i}{[A]_i} - \tau \right)}$$

بعد الاختزال:

نعلم أن K ثابتة و غير مرتبطة بالحالة البدئية وبالتالي كلما تغيرت $\frac{[B]_i}{[A]_i}$ يتغير τ حتى تبقى K ثابتة.

ب. حالة الشروط البدئية تناسبية

في الحالة الخاصة التي يكون فيها المتفاعلات حسب النسب التناسبية: يكون لدينا $[A]_i = [B]_i$ وبالتالي:

$$K = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2} . \text{ في هذه الحالة } \tau \text{ ترتبط فقط ب } K .$$

سلسلة تمارين حول حالة توازن مجموعة

تمرين رقم 1 .

- نحضر بالتخفيف المتتالي لمحلول تجاري محلولاً 1 لحمض الفورميك $[HCOOH]$ و محلولاً 2 لحمض النتريك حيث لهما نفس تركيز المذاب $C_{AH}=1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. نقيس مواسلة المحلولين عند 25°C بواسطة جهاز قياس ثابتة خليته تساوي $K=1,0.10^2 \text{ m}^{-1}$. نحصل على ما يلي: $G_1=4,8.10^{-4} \text{ S}$ و $G_2=4,2.10^{-3} \text{ S}$.
1. أ: أحسب الحجمين V_1 و V_2 من المحلولين التجاريين اللازمين لتحضير لتر واحد من محلولي حمض الفورميك و النتريك تركيزهما $C=1,0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - ب: حدد المنوالية المتبعة لتحضير 100ml من المحلول المدروس بدراسة المواسلة.
 2. اكتب معادلة التفاعل بين كل حمض و الماء.
 3. أ. أعط جدول التطور العام للتحويلين حيث نرسم للحمض ب AH .
 - 3.ب: أوجد التقدم الحجمي القصوي وبواسطة المواسلة ، أحسب التقدم الحجمي عند التوازن و نسبة التقدم النهائية. ماذا تستنتج؟
 4. ماهو pH المحلولين
 5. أعط تعبير خارج التفاعل بالنسبة لتفاعل حمض الفورميك استنتج قيمة تجريبية لثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل. نعطي:

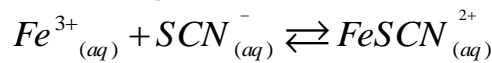
المحلول التجاري	نسبة الحمض (%)	الكثافة	الكتلة المولية
حمض الفورميك	100%	1,22	46
حمض النتريك	100%	1,52	63

الموصلية المولية الأيونية ب $(\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1})$.

$$\rho = 1,00. \text{Kg.L}^{-1} \quad \text{و} \quad \lambda_{HCOO^-} = 54,6.10^{-4}; \lambda_{NO_3^-} = 71,4.10^{-4}; \lambda_{H_3O^+} = 349,8.10^{-4}$$

تمرين رقم 2 .

في المحلول المائي تكون أيونات الحديد Fe^{3+} . أيون معقد مع أيون ثيوسيانات SCN^- . حسب المعادلة:



1. أكتب تعبير خارج التفاعل
2. نمزج حجماً $v_1=10,0 \text{ mL}$ من محلول نترات الحديد الثالث ، تركيز أيونات الحديد فيها $[Fe^{2+}]_1 = 3,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ مع حجم $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ من محلول ثيونات الألمنيوم تركيز أيونات الثيونات فيها $[SCN^-]_2 = 1,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ أحسب التركيز البدئي لأيونات الحديد وأيونات الثيونات في الخليط.
3. أنجز جدول تطور المجموعة الكيميائية. و احسب التقدم الحجمي القصوي.
4. علما ان ثابتة التوازن للتفاعل هي $K= 126,5$ عند 25°C أحسب التقدم الحجمي عند التوازن.
5. استنتج التراكز التالية: $[FeSCN^{2+}]_{eq}$; $[SCN^-]_{eq}$; $[Fe^{3+}]_{eq}$.
6. أحسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل . ماذا تستخلص؟