

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الإخوة منتوري - قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

السنة الأولى : علوم المادة

دروس الأستاذ:

عبد النور زرطال

لمقرر الديناميكا الحرارية

المقياس : الترموديناميك

الفصل الرابع : التفاعلات العكوسة و الإتزانات الكيميائية

Chapitre IV : Les réactions réversibles et les équilibres chimiques

2020 – 2019

الفصل الرابع

التفاعلات العكوسة و الإتزان الكيميائية

Chapitre IV : Les réactions réversibles et les équilibres chimiques

مخطط الدرس:

1/ مقدمة

2/ مفهوم الإتزان (Le concept de l'équilibre)

(1.2) تعريف

(2.2) حاصل التفاعل و ثابت الإتزان (Quotient réactionnel/Constante d'équilibre)

3/ قانون فعل الكتلة للأنظمة المتجانسة (Loi d'action de masse pour les systèmes homogènes)

(1.3) عبارة ثابت الإتزان في حالة السوائل (K_C)

(2.3) عبارة ثابت الإتزان في حالة الغازات (K_P)

(3.3) معامل التفكك (Coefficient de dissociation)

4/ قانون فعل الكتلة للأنظمة غير المتجانسة

(Loi d'action de masse pour les systèmes hétérogènes)

5/ تطور الاتزان الكيميائي مع المتغيرات الترموديناميكية

(L'évolution de l'équilibre chimique avec les variables thermodynamique)

(1.5) نص مبدأ لوشاتلييه (القانون العام للتعديل)

(2.5) تأثير درجة الحرارة

(3.5) تأثير الضغط الكلي

(4.5) تأثير تغيير كمية أحد مكونات التفاعل

(5.5) تأثير إضافة مادة خاملة (Influence d'une matière inerte)

1.5.5 - حالة أنظمة غازية

2.5.5 - حالة أنظمة سائلة

6/ ثابت الذوبانية (جداء الذوبانية) / (Produit de Solubilité)

(1.6) تعريف و مفاهيم أولية

(2.6) تطبيق قانون فعل الكتلة

(3.6) علاقة الذوبانية بجداء الذوبانية (Solubilité et Produit de solubilité)

(4.6) شرط الترسيب (Condition de précipitation)

(5.6) العوامل المؤثرة في الذوبانية (Facteurs influençant la solubilité)

1.5.6 - درجة الحرارة

2.5.6 - الأيون المشترك (Ion commun)

7/ اتزانات كيميائية أخرى

(1.7) اتزان حمض - قاعدة (équilibre acido-basique)

(2.7) اتزان الأكسدة و الإرجاع (équilibre d'oxydo-réduction)

(3.7) تكوين و تفكك المعقدات (Formation et dissociation des complexes)

1. مقدمة:

• خلصنا في الفصل السابق الى أنه عند البدء من أي حالة أولية لنظام فإن هذا النظام سيتطور بصورة تلقائية تؤدي الى تقليل الأنتالبي الحرة **G** كما تشير الديناميك الحرارية الكيميائية. كما أن كل التفاعلات التي سيقت على سبيل المثال أو تمت دراستها في التمارين المختلفة اعتبرت تفاعلات تامة (réactions totales). و المقصود بالتفاعل التام، تفاعل يتحول فيه المتفاعلات كليا الى نواتج (في البداية : 100 % متفاعلات و 0 % نواتج. في النهاية: 0 % متفاعلات و 100 % نواتج). و بذلك يكون للتفاعل **اتجاه واحد: من اليسار الى اليمين**، و لا يوجد هناك تفاعل بين المواد الناتجة. و هذه حالة مثالية.



• لكن في الحقيقة، لا توجد التفاعلات التامة فقط و انما هناك النوع الثاني و هي التفاعلات غير التامة و المعروفة أكثر **بالتفاعلات العكوسة** أو **الإنعكاسية (réactions réversibles)**. و هي تفاعلات **محدودة (limitées)** لا تختفي فيها المتفاعلات كليا، أي أننا في النهاية نتحصل دوما على خليط من المتفاعلات و النواتج، كتفاعل الأسترة المشهور.

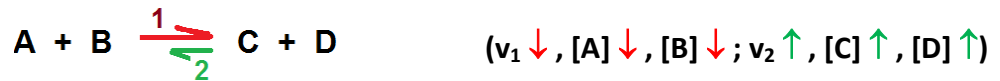
2. مفهوم الإتزان (Le concept de l'équilibre):

(1.2) تعاريف:

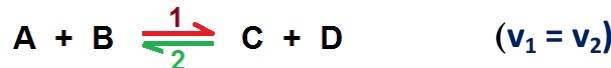
• عند بداية تفاعل المواد الأولية (A و B) فيما بينها في الاتجاه المباشر أو الاتجاه 1 (أي من اليسار الى اليمين) تكون لتراكيزها الأولية و لسرعة التفاعل الابتدائية القيم القصوى. مع مرور الوقت، تتناقص هذه القيم مع ظهور النواتج (C و D) بتراكيز ضعيفة:



• و مع مرور الوقت، يتواصل تناقص كل من سرعة التفاعل في الاتجاه 1 و تراكيز المتفاعلات، و زيادة تراكم النواتج. ثم بداية تفاعل هذه النواتج فيما بينها، بعد بلوغ تراكيزها حدا يسمح بذلك، في الاتجاه العكسي أو الاتجاه 2 (أي من اليمين الى اليسار)، لإعطاء المواد الابتدائية:

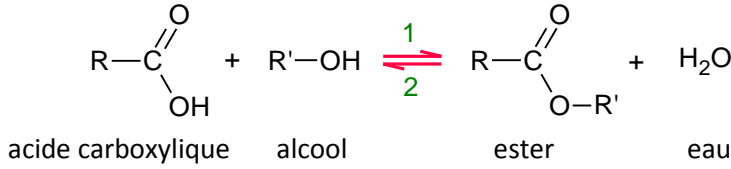


• تتواصل عملية تناقص كل من سرعة التفاعل في الاتجاه 1 و تراكيز المتفاعلات و في نفس الوقت تزايد سرعة التفاعل في الاتجاه 2 و تراكيز النواتج حتى بلوغ لحظة زمنية تتساوى فيها السرعتان، أي الحصول على حالة من الاستقرار. و هي عبارة عن توازن ديناميكي يسمى **الاتزان الكيميائي (équilibre chimique)**:

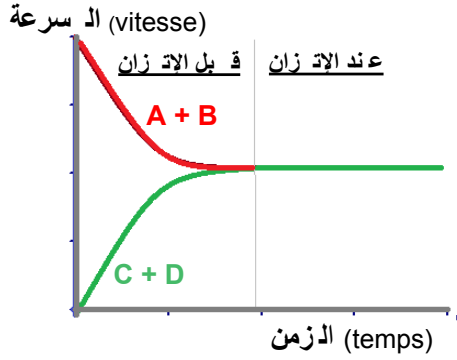


• الاتزان الكيميائي لا يعني أبدا أن التفاعل توقف و إنما كمية المواد المتفاعلة في الاتجاه 1 هي نفسها كمية المواد المتفاعلة في الاتجاه 2 في خلال نفس الزمن، مع بقاء تراكيز كل المواد ثابتة. و هذا ما لاحظته العالمان الكيميائيان النرويجيان **غيلدبيرغ و واج (Waage et Guldberg)** عام 1865 عند القيام بتجربة كيميائية لتحفيز بعض المركبات الكيميائية عند درجة حرارة معينة.

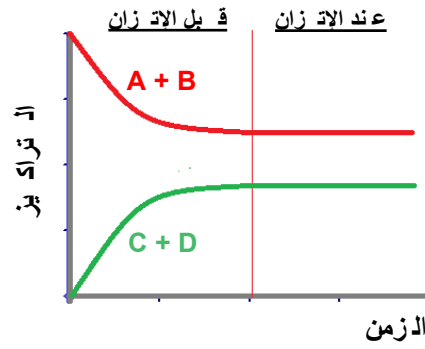
مثال: تفاعل الأسترة



• يمكن التعبير عن الاتزان الكيميائي بيانياً، وذلك برسم تغير سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي او تغير تراكيز مكونات التفاعل بدلالة الزمن كما هو مبين في الشكلين التاليين:



تطور سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي قبل وعند بلوغ الاتزان الكيميائي



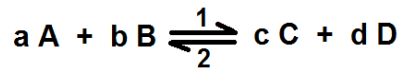
تطور تراكيز المتفاعلات والنواتج قبل وعند بلوغ الاتزان الكيميائي

هام جدا:

- ✓ لتحقيق الاتزان الكيميائي يجب أن يكون النظام مغلقاً (لا يوجد تبادل للمادة مع الوسط الخارجي).
- ✓ الاتزان الفيزيائي ليس تفاعلاً كيميائياً وإنما تغير في الحالة الفيزيائية لنفس المادة في شروط محددة.
- ✓ نتحدث عن الاتزان الديناميكي حين يكون هناك تساوي بين سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي. حيث يكون النظام المتزن ساكناً على المستوى المرئي وديناميكياً (متحركاً) على المستوى المجهرى.

2.2) حاصل التفاعل و ثابت الاتزان (Quotient réactionnel/Constante d'équilibre):

• في الحالة العامة، يعبر عن معادلة تفاعل عكوس بما يلي:



إذا اردنا دراسة تغيرات تراكيز المتفاعلات و النواتج خلال هذا التفاعل يمكن استعمال **حاصل التفاعل (Quotient réactionnel)** الذي يرمز له بالحرف **Q**. و هو مقدار يتغير مع الزمن و ليست له وحدة، يميز النظام الكيميائي في حالة معينة. كما ترتبط قيمة **Q** بتطور النظام أثناء التفاعل. و يعرف كما يلي:

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

حيث $[i]$ هو التركيز المولي (mol/L) للمادة i و a, b, c, d هي المعاملات الستوكيوميتريّة.

• تتغير قيمة **Q** مع الزمن حيث تكون معدومة عند بداية التفاعل ($t = 0$) لتزداد مع سيرورة التفاعل الى ان تصل الى قيمة خاصة و مميزة عند نقطة الاتزان تسمى **ثابت الاتزان (Constante d'équilibre)**، و يرمز لها ب **K** حيث:

$$Q_{\text{équilibre}} = K = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b} \quad \text{عند الإتزان (à l'équilibre):}$$

هذا يعني، بعبارة بسيطة، أنه في حالة مزيج من مواد التفاعل الكيميائي التي تكون في حالة إتزان، تكون النسبة بين تراكيز المتفاعلات و النواتج ثابتة. وهذا ما يعرف كثيرا بقانون الإتزان الكيميائي أو قانون فعل الكتلة (La loi d'action de masse). كما يمكن توضيح و تلخيص علاقة حاصل التفاعل بثابت الإتزان في الجدول التالي:

قبل الإتزان Avant l'équilibre	عند الإتزان à l'équilibre	بعد الإتزان Après l'équilibre
$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$
$Q < K$	$Q = K$	$Q > K$
→		←
تطور في الاتجاه المباشر Déplacement dans le sens direct	$v_1 = v_2$	تطور في الاتجاه العكسي Déplacement dans le sens indirect

هام جدا:

- ✓ مثل أي ثابت تفاعل، لا يتعلق K الا بدرجة الحرارة T (أي لا يتغير الا بتغير T) و ليست له وحدة.
- ✓ بما أن التفاعل عكسي فان ثابت اتزان التفاعل العكسي (اتجاه 2) هو $1/K$.
- ✓ اذا كان $K > 1$ فهذا يعني تواجد النواتج بتراكيز أعلى من تراكيز المتفاعلات، مما يرجح التفاعل العكسي.
- ✓ و اذا كان $K < 1$ فان التفاعل المباشر هو المرجح لأن تراكيز المتفاعلات أعلى من تراكيز النواتج.
- ✓ و في حالة $K \approx 1$ فان النواتج و المتفاعلات تتواجد بنفس التراكيز، و عليه لا يوجد اتجاه مرجح.
- ✓ أما في حالة التفاعلات التامة فان $K \gg 1$.

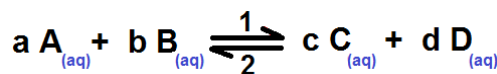
3. قانون فعل الكتلة للأنظمة المتجانسة

(Loi d'action de masse pour les systèmes homogènes)

- نقول عن نظام أنه متجانس اذا شكلت كل مكوناته طوراً واحداً.
- وفقاً لطبيعة الأنماط الكيميائية التي يحتويها النظام (صلب، مذاب، مذيّب، غاز)، يمكن أن تتخذ عبارة ثابت الإتزان أشكالاً متعددة. لكن قانون فعل الكتلة لا ينطبق الا على الأنظمة المتجانسة السائلة و الغازية و لا ينطبق ابداً على المواد الصلبة و الماء في الحالة السائلة. في الحقيقة تعتبر تراكيز المواد الصلبة و الماء في الحالة السائلة ثابتة.
- تنبيه: في حالة تواجد الماء في الحالة الغازية ضمن مكونات التفاعل يجب أخذه بالاعتبار عند كتابة عبارة ثابت الإتزان.

(1.3) عبارة ثابت الإتزان في حالة السوائل (K_c):

ليكن التفاعل التالي (الرمز aq يعني في المحلول):



يسمح تطبيق قانون فعل الكتلة، عند الإتزان، بكتابة:

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

حيث K_C هو ثابت الاتزان المعبر عنه بالتراكيز، و لا يتغير الا بتغير درجة الحرارة.

(2.3) عبارة ثابت الإتزان في حالة الغازات (K_P):

في حالة المتفاعلات و النواتج كلها غازات، و بفرض أنها مثالية، يعرف ثابت الإتزان للضغوط الجزئية K_P بما يلي:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

حيث P_i هو الضغط الجزئي للغاز المثالي i . علما أن K_P ليست له وحدة و لا يتعلق الا بدرجة الحرارة.

• العلاقة بين الثابتين K_C و K_P :

لنأخذ الغاز A على سبيل المثال. نعلم أن $P_A \cdot V_A = n_A \cdot R \cdot T$ أي $P_A = [A] \cdot R \cdot T$ (لأن $[A] = n_A/V_A$)

و بنفس الخطوات نحصل على العلاقة بين التراكيز المولية للغازات الأخرى و ضغوطها الجزئية، ثم نعوض هذه الضغوط في علاقة K_P فنحصل على:

$$K_P = \frac{([C] \cdot RT)^c \cdot ([D] \cdot RT)^d}{([A] \cdot RT)^a \cdot ([B] \cdot RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{(RT)^c \cdot (RT)^d}{(RT)^a \cdot (RT)^b} = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

و هي العلاقة التي يمكن كتابتها أيضا على الشكل التالي: $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$

مع $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

• حالة خاصة: $\Delta n = 0$ $\longleftarrow K_P = K_C$



(3.3) معامل التفكك (Coefficient de dissociation):

هو نسبة عدد المولات المتفككة (x) الى عدد المولات الابتدائية (n)، و يرمز له غالبا بالرمز α (alpha) حيث:

$$\alpha = \frac{x}{n} = \frac{\text{عدد المولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الابتدائية}}$$

مع $0 \leq \alpha \leq 1$ \longleftarrow • $\alpha = 1$ ($x = n$): تفاعل تام

• α قريب من 1: مردود التفاعل جيد.

• α قريب من 0: مردود التفاعل ضعيف.

تنبيهات:

✓ في حالة $n = 1 \text{ mol}$ فإن $x = \alpha$ (و هي حالة كثيرة الورود في التمرينات).

✓ في كثير من الأحيان نلجأ لحل معادلة من الدرجة الثانية أو أكثر لإيجاد قيمة α .

من جهة أخرى و لإيجاد ثابت الاتزان لأي تفاعل او حساب تركيز أي من المواد المتفاعلة او الناتجة عند الاتزان، خاصة أثناء حل المسائل و التمرينات، يتم اتباع الخطوات الآتية:

◀ كتابة معادلة التفاعل وموازنتها،

◀ تحويل التراكيز او المعلومات المتوفرة عن المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل الى التراكيز المولارية (mol/L)،

◀ اعداد جدول يسمى جدول التقدم (Tableau d'avancement) و الذي يضم: التراكيز الابتدائية، أثناء التفاعل و

عند الإتران، كما يتم استعمال القيمة α للتعبير عن التراكيز المجهول،

◀ التعبير عن ثابت الاتزان، باستعمال قانون فعل الكتلة، و إيجاد قيمة أي مجهول في الجدول.

مثال 1: أوجد عبارة ثابت الاتزان K_a لتفكك حمض الايثانويك (الخل) بدلالة عدد مولاته الابتدائية n و معامل التفكك α ، ثم استنتج قيمته و قيمة pK_a اذا علمت أن مردود تفاعل (1 mol/L) من المحلول عند $25^\circ C$ هو 0,417 %.

الحل:

Equation Chimique	$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+$				
Etat du système	Avanc.		Quantité de matière en mol		
Etat initial	0	n	excès	0	0
En cours de transformation	x	n - x	excès	x	x
Etat final (équilibre)	$x_{\text{éq}}$ $(\alpha \cdot n)$	$n - x_{\text{éq}}$ $= (n - \alpha \cdot n)$ $= (1 - \alpha) \cdot n$	excès	$x_{\text{éq}}$ $(\alpha \cdot n)$	$x_{\text{éq}}$ $(\alpha \cdot n)$

$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ عبارة ثابت الاتزان هي:

$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(\alpha \cdot n) \cdot (\alpha \cdot n)}{(1 - \alpha) \cdot n} = \frac{\alpha^2 \cdot n}{(1 - \alpha)}$ أي أن: (a ترمز للحمض *acide*)

$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot n}{(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot 1}{(1 - \alpha)} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ تطبيق عددي:

$pK_a = -\text{Log}K_a = -\text{Log}(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76$ حساب pK_a :

مثال 2: ليكن التفاعل



$\Delta G^\circ_{525} = -2,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $P_0 = 2 \text{ bar}$; $n(PCl_5) = 1 \text{ mol}$

(1) اكتب جدول التقدم لهذا التفاعل. احسب ثابت التوازن.

(2) احسب معامل التفكك α ، الضغط الكلي و الضغوط الجزئية للمزيج الغازي.

(1) جدول تقدم التفاعل (Tableau d'avancement):

Equation Chimique	$PCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$	n_{total}	P_{total}
à $t = 0$	1		0		0	1	P_0
à t	$1 - x$		x		x	$1 + x$	$(1 + x)P_0$
à t d'équilibre	$1 - x_{\text{max}}$ $(1 - \alpha)$		x_{max} α		x_{max} α	$1 + x_{\text{max}}$ $(1 + \alpha)$	$(1 + \alpha)P_0$

مع العلم أن معامل التفكك $\alpha = x_{\text{max}}$ ($n = 1 \text{ mol}$) $\Rightarrow x_{\text{max}} = \alpha n$

• حساب ثابت التوازن (K_p):

$$K_{525} = K_p = \exp(-\Delta G^\circ_T/RT) \implies K_p = \exp(2,7 \cdot 10^3/8,314 \cdot 525) = 1,86 \quad \text{لدينا:}$$

(2) حساب معامل التفكك α ، الضغط الكلي (P_{tot}) و الضغوط الجزئية للمزيج الغازي (P_{PCl_5} , P_{PCl_3} , P_{PCl_2}):

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{PCl_2}}{P_{PCl_5}}$$

• حساب معامل التفكك α :

عبارة ثابت الاتزان للضغوط الجزئية عند التوازن هي:

علاقة الضغط الجزئي بدلالة الكسر المولي والضغط الكلي لكل غاز ($P_i = X_i \cdot P_{tot}$) مع $P_{tot} = (1 + \alpha) \cdot P_0$

$$P_{PCl_5} = \left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \right) \cdot P_{tot} = (1 - \alpha) \cdot P_0$$

$$P_{PCl_3} = P_{PCl_2} = \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \cdot P_{tot} = \alpha \cdot P_0 = \frac{1}{2} [P_{tot} - P_{PCl_5}]$$

بالتعويض في علاقة K_p نحصل على:

$$K_p = \frac{(\alpha \cdot P_0)^2}{(1 - \alpha) \cdot P_0} = \frac{\alpha^2 \cdot P_0}{(1 - \alpha)}$$

$$P_0 \cdot \alpha^2 - K_p (1 - \alpha) = 0$$

و عليه

$$2\alpha^2 + 0,539 \cdot \alpha - 0,539 = 0 \implies \alpha = 0,605$$

أي

• حساب الضغط الكلي:

$$P_{tot} = (1 + \alpha) \cdot P_0 = 3,21 \text{ bar}$$

لدينا

• حساب الضغوط الجزئية:

$$P_{PCl_3} = P_{PCl_2} = \alpha \cdot P_0 = 0,605 \cdot 2 = 1,21 \text{ bar}$$

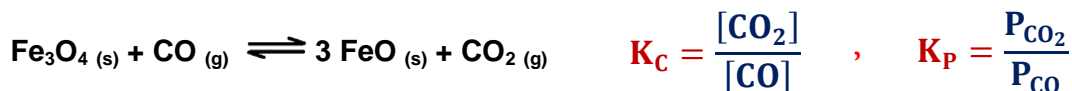
$$P_{PCl_5} = (1 - \alpha) P_0 = P_{tot} - 2 \cdot P_{PCl_3} = (1 - 0,605) \cdot 2 = 0,79 \text{ bar.}$$

4. قانون فعل الكتلة للأنظمة غير المتجانسة:

(Loi d'action de masse pour les systèmes hétérogènes)

الاتزان غير المتجانس هو الاتزان الكيميائي الذي تتواجد به أنماط كيميائية لا تنتمي إلى نفس الحالة الفيزيائية. اذا، قد يحتوي نفس النظام على الأطوار الصلبة والسائلة والغازية في آن واحد. أي، بعبارة بسيطة، يكون النظام غير متجانس اذا احتوى على طورين أو أكثر. في هذه الحالة و كما أشرنا سابقا لا نأخذ بعين الاعتبار الأطوار الصلبة و الماء عند كتابة عبارة ثابت الاتزان (K_C أو K_P)، لتواجد كل منهما بتراكيز ثابتة في الوسط التفاعلي.

أمثلة:



5. تطور الاتزان الكيميائي مع المتغيرات الترموديناميكية:

(L'évolution de l'équilibre chimique avec les variables thermodynamique)

هناك مجموعة من العوامل الرئيسية التي تؤثر بشكل كبير وبصورة مباشرة على اتجاه الاتزان الكيميائي، وتتمثل هذه العوامل في: درجة الحرارة، الضغط، تركيز المواد المتفاعلة و اضافة غاز خامل، مع الاشارة و التأكيد على أن درجة الحرارة هي العامل الوحيد الذي يؤثر أيضا على ثابت الاتزان.

كما أن هناك مبدأ رئيسيا في الكيمياء الفيزيائية، و الذي أصبح بمثابة قانون حاليا، يلخص تأثير هذه العوامل المختلفة، و الذي يعرف أيضا بالقانون العام للتعديل، و خلاصته أنه إذا اختل الاتزان بفعل مؤثر خارجي، يسمى أيضا توتر أو جهد، فإن الاتزان يغير من اتجاهه بحيث يعاكس فعل المؤثر الخارجي، ويقلل من أثره ما أمكن، ثم يبلغ النظام حالة اتزان جديدة.

1.5 نص مبدأ لوشاتلييه (القانون العام للتعديل):

Le Principe de Le Chatelier "Loi générale de modération"



"أي تغيير في أحد عوامل الاتزان يزيح هذا الاتزان في الاتجاه الذي يميل إلى تخفيف حدة تغير هذا العامل"

« Toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre déplace cet équilibre dans le sens qui tend à atténuer la variation du facteur considéré »

سندرس فيما يلي تأثير كل عامل من هذه العوامل، المؤثرة في الاتزان، على حدى، مع التأكد من تحقق هذا المبدأ في كل مرة.

2.5 تأثير درجة الحرارة (Effet de Température):

رأينا سابقا أن ثابت الاتزان K لا يتعلق بالدرجة الحرارة T . لندرس اذا العلاقة $K=f(T)$.
نعلم أن عبارة الانتالبي الحرة القياسية لتفاعل ما عند T تعطى بالعلاقة:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T.\Delta S^{\circ}_T$$

حيث ΔH°_T و ΔS°_T هما أنتالبي و أنتروبي هذا التفاعل على التوالي.

من جهة أخرى، نعلم أنه عند نقطة الاتزان، لا يكون للمزيج المتفاعل أي ميل للتفاعل و $dG_r^{\circ} = 0$.
و من هنا تعرف علاقة جديدة تربط بين الانتالبي الحرة القياسية ΔG°_T و ثابت الاتزان K_T :

$$dG_r^{\circ} = 0 = \Delta G^{\circ}_T + RT.\ln(K_T) \Rightarrow \Delta G^{\circ}_T = - RT.\ln(K_T) \Rightarrow K_T = \exp(-\Delta G^{\circ}_T/RT)$$

هذه العلاقة هي واحدة من أهم العلاقات في الديناميكا الحرارية. وهي تربط بين ثابت الاتزان لأي تحول (فيزيائي أو كيميائي) و بين الانتالبي القياسية الحرة للتحول.

$$\ln(K_T) = (-\Delta G^{\circ}_T/RT) = -\frac{\Delta H^{\circ}_T}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_T}{R} \quad \text{و عليه}$$

و هذه أيضا علاقة ذات أهمية بالغة في دراسة الاتزانات الكيميائية. خاصة أنه في غالب الأحيان، و لتسهيل الحسابات، يتم التعامل مع ΔH° و ΔS° على أنهما ثابتتين على المجال [298, T]، أي أن: $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298}$ و $\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298}$ ، لنحصل بعد الاشتقاق على علاقة لا تقل شيوعا و استعمالا و هي علاقة فان توف (Van t'Hoff):



$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2}$$

و بالتكامل نحصل على العلاقة التالية (و التي يفضل استعمالها عند مقارنة قيم K عند درجتين حرارة مختلفتين):

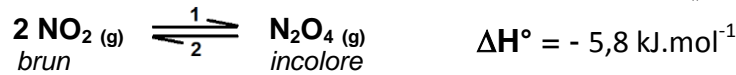
$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H^\circ_T}{RT} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

قاعدة: الزيادة في درجة الحرارة ترجح التفاعل الماص للحرارة.

و عليه، يرتبط انزياح التفاعل في اتجاه ما، و كذلك تغير K ، عند تغير درجة الحرارة، ارتباطا و ثقيا بإشارة انتالبي التفاعل المباشر:

- | | |
|--|--|
| • الزيادة في T تزيج الاتزان في الجهة 2 و نقصان K ($\downarrow K \Leftarrow \uparrow T$). | • إذا كانت $\Delta H^\circ_T < 0$ (تفاعل ناشر للحرارة) |
| • التقليل في T يزيج الاتزان في الجهة 1 و زيادة K ($\uparrow K \Leftarrow \downarrow T$). | |
| • الزيادة في T تزيج الاتزان في الجهة 1 و زيادة K ($\uparrow K \Leftarrow \uparrow T$). | • إذا كانت $\Delta H^\circ_T > 0$ (تفاعل ماص للحرارة) |
| • التقليل في T يزيج الاتزان في الجهة 2 و نقصان K ($\downarrow K \Leftarrow \downarrow T$). | |

مثال: ليكن التفاعل التالي:



$$K_C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \quad \text{و} \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \quad \text{لدينا}$$

إذا كان الجهد أو التوتر المطبق على الاتزان عبارة عن زيادة في درجة الحرارة، فإن الاتجاه 2 هو المرجح كون التفاعل المباشر ناشر للحرارة. و عليه يكون هناك تناقص في قيم ثابت التوازن. و هذا ما تؤكدته النتائج التطبيقية المحصل عليها:

T (°C)	0	25	100
K	1700	175	1,47

و هي نتائج توافق تماما مبدأ لوشاتلييه.

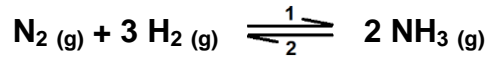
3.5 تأثير الضغط الكلي (Effet de la pression total):

يخص هذا التأثير الغازات فقط. حيث تؤدي الزيادة في الضغط الكلي لنظام يحتوي على غازات الى انزياح الاتزان في الاتجاه الذي يقلل من عدد مولات هذا النظام و العكس بالعكس. و هذا ما يوافق مبدأ لوشاتلييه. علما أن ثابت الاتزان يبقى ثابتة (درجة الحرارة لم تتغير). و من ثم توجد ثلاث حالات عند الزيادة في الضغط الكلي:

- | | |
|--|---|
| • $\Delta n > 0$ \Leftarrow انزياح الاتزان في الاتجاه العكسي (2). | } |
| • $\Delta n < 0$ \Leftarrow انزياح الاتزان في الاتجاه المباشر (1). | |
| • $\Delta n = 0$ \Leftarrow ليس هناك تأثير على الاتجاه. | |
- (للتذكير: $\Delta n = (c + d) - (a + b)$)

تنبيه: تأثير الضغط الكلي يكافئ بالضرورة التأثير العكسي للحجم. على سبيل المثال، الزيادة في الضغط تعني ضمينا التقلص في الحجم. والعكس بالعكس.

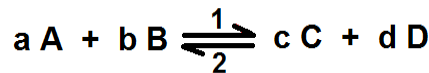
مثال: ليكن تفاعل تكوين غاز النشادر



- النشادر أكثر استقرارا عند الضغوط المنخفضة أم العالية ؟
 - النشادر أسرع تفككا في الأوعية ذات السعات الحجمية الصغيرة أم الكبيرة (مع الحفاظ على نفس الكمية) ؟
-
- حسب التفاعل، استقرار النشادر يوافق الاتجاه 1 و هو الاتجاه الذي يقل فيه عدد المولات ($\Delta n = 2 - 4 = -2$). و عليه يكون النشادر أكثر استقرارا عند زيادة الضغط الكلي (أي الضغوط العالية).
 - من جهة أخرى، تفكك هذا الغاز يعني الاتجاه 2 أي اتجاه زيادة عدد المولات. و منه تقليل الضغط الكلي، و بالتالي الزيادة في الحجم (السعات الحجمية الكبيرة)، تسرع عملية التفكك.

4.5 تأثير تغيير كمية أحد مكونات التفاعل (P, T ثابتين):

ليكن تفاعل الاتزان التالي (P, T ثابتين):



$$K = K_c = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} \quad \text{و الذي يوافق، عند التوازن، ثابت الاتزان } K \text{ حيث:}$$

في هذه الحالة، لا يؤثر تغيير (إضافة أو انقاص) كمية أحد المكونات في درجة حرارة و حجم النظام، كما لا يؤثر في قيمة K:

♦ إضافة كمية أحد المتفاعلات (A أو B) تعني زيادة تركيزه ($\uparrow [\text{A}]$ أو $\uparrow [\text{B}]$) و بالتالي زيادة تراكيز النواتج ($\uparrow [\text{C}]$ و $\uparrow [\text{D}]$) حتى تبقى قيمة K ثابتة. و عليه ينزاح الاتزان جهة النواتج (الاتجاه 1).

♦ إضافة:

♦ إضافة كمية أحد النواتج (C أو D) تعني زيادة تركيزه ($\uparrow [\text{C}]$ أو $\uparrow [\text{D}]$) و بالتالي زيادة تراكيز المتفاعلات ($\uparrow [\text{A}]$ و $\uparrow [\text{B}]$) حتى تبقى قيمة K ثابتة. و عليه ينزاح الاتزان جهة المتفاعلات (الاتجاه 2).

♦ انقاص كمية أحد المتفاعلات (A أو B) تعني نقصان تركيزه ($\downarrow [\text{A}]$ أو $\downarrow [\text{B}]$) و بالتالي نقصان تراكيز النواتج ($\downarrow [\text{C}]$ و $\downarrow [\text{D}]$) حتى تبقى قيمة K ثابتة. و عليه ينزاح الاتزان جهة المتفاعلات (الاتجاه 2).

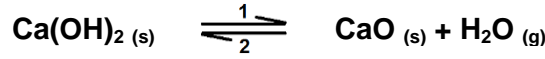
♦ انقاص:

♦ انقاص كمية أحد النواتج (C أو D) تعني نقصان تركيزه ($\downarrow [\text{C}]$ أو $\downarrow [\text{D}]$) و بالتالي نقصان تراكيز المتفاعلات ($\downarrow [\text{A}]$ و $\downarrow [\text{B}]$) حتى تبقى قيمة K ثابتة. و عليه ينزاح الاتزان جهة النواتج (الاتجاه 1).

(سحب)

كل هذه الحالات يبينها مبدأ لوشاتيليه: زيادة (انقاص) كمية أحد المتفاعلات (النواتج) تؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه الذي يخفف من هذه الزيادة (النقصان)، أي تعديل النظام نفسه بامتصاص تأثير المكون المضاف.

مثال: نعتبر النظام المتوازن التالي (في وعاء مغلق حجمه V و عند درجة حرارة T):



ماذا سيحدث، بالإبقاء على درجة الحرارة T ثابتة، اذا:

- 1- اضعنا مول من هيدروكسيد الكالسيوم (Ca(OH)₂).
- 2- سحبنا ثلث (1/3) كمية أكسيد الكالسيوم (CaO) المتشكلة في الاتزان الاول.
- 3- اضعنا مول من بخار الماء، مع تواجد أكسيد الكالسيوم (CaO) بوفرة.

يتألف هذا النظام من ثلاثة أطوار حيث يشكل كل مكون طوراً لوحده. وفي هذه الحالة، يمكن إضافة كمية معينة من أي من المكونات الثلاثة دون تغيير للاتزان، شريطة عدم إجراء أي تغيير على الضغط. بالنسبة للسؤالين (1) و (2)، لا يغير التغيير في كميات هيدروكسيد و أكسيد الكالسيوم حجم الطور الغازي = < لا تأثير على التوازن. بالنسبة للسؤال (3)، بمأن التفاعل يتم في وعاء مغلق (V ثابت)، فإن إضافة مول من بخار الماء الى التفاعل يزيد في ضغط النظام و بالتالي، حسب لوشاتليه، ينزاح الاتزان الى الاتجاه الذي يقلل من هذا الضغط أي جهة التقليل من عدد المولات و هو ما ينطبق على الاتجاه 2.

5.5 تأثير إضافة مادة خاملة (L'ajout d'une matière inerte):

قد نضطر الى إضافة مادة خاملة، لا تشارك في التفاعل، الى الوسط (النظام) **المغلق**، لأسباب أمنية على سبيل المثال أو لأسباب أخرى. في هذه الفقرة نقتصر على دراسة حالة الأنظمة الغازية و السائلة فقط. و من ثم يمكن اختصار تأثير إضافة مادة خاملة كما يلي:

1.5.5- حالة أنظمة غازية:

❖ عند درجة حرارة و حجم ثابتين: $(V, T = \text{Cte})$
لا تؤثر إضافة غاز خامل على الضغوط الجزئية $(P_i \cdot V = n_i \cdot RT)$. و عليه لا يوجد أي تأثير على ثابت الاتزان (K_p) و لا جهته.

❖ عند درجة حرارة و ضغط ثابتين: $(P, T = \text{Cte})$
تحت هذه الشروط، تؤدي إضافة غاز خامل، الى الوسط المتفاعل، الى زيادة حجم النظام $(\uparrow V)$ فتتغير الضغوط الجزئية للغازات بالنقصان $(\downarrow P_i)$. و منه ينزاح الاتزان جهة الزيادة في عدد المولات.

2.5.5- حالة السوائل:

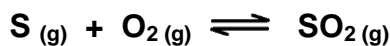
تؤدي إضافة مادة خاملة، الى الوسط المتفاعل السائل، الى زيادة مجموع الأعداد المولية و بالتالي نقصان الكسور المولية للمتفاعلات و النواتج، علماً أن ثابت الاتزان يبقى ثابت (درجة الحرارة لم تتغير). و من ثم توجد ثلاث حالات لتأثير إضافة المادة الخاملة على اتجاه الاتزان وفقاً لمبدأ لوشاتليه.

- $\Delta n > 0$ \Leftarrow انزياح الاتزان في الاتجاه المباشر (1).
- $\Delta n < 0$ \Leftarrow انزياح الاتزان في الاتجاه العكسي (2).
- $\Delta n = 0$ \Leftarrow لا يوجد تأثير على الاتجاه.

$$\Delta n = (c + d) - (a + b) \quad \text{للتذكير:}$$

تنبيه: بالنسبة للمواد المحفزة (Catalyseurs)، لا تؤثر إضافة أي منها على الاتزان، وإنما تعمل على تسريع التفاعل فقط.

مثال: ليكن التفاعل التالي عند 500°C :



إذا كان $K_p = 13,3$ و $P_{\text{équilibre}} = P = 1 \text{ atm}$ ، إلى أي جهة ينزاح هذا الاتزان إذا أضيفت 2 مول من غاز الأرجون في بداية التفاعل؟

يتعلق الأمر هنا بإضافة غاز حامل إلى اتزان عند درجة حرارة و ضغط ثابتين، مما يؤدي إلى زيادة حجم النظام وبالتالي نقصان الضغوط الجزئية للغازات الثلاث. النتيجة (الموافقة لمبدأ لوشاتلييه): انزياح الاتزان في جهة زيادة عدد المولات، أي الجهة 2 (وهي جهة تفكك الغاز SO_2).

6. ثابت الذوبانية (جداء الذوبانية) / (Produit de Solubilité):

1.6 تعاريف و مفاهيم أولية:

• المذيب، المذاب، المحلول:

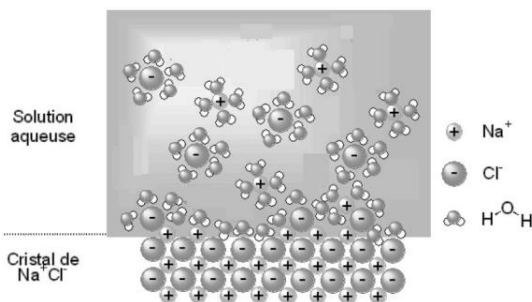
المذيب (Solvent): عبارة عن مادة سائلة، صلبة أو غازية تنحل فيها مواد أخرى تدعى **المذابات** (جمع مذاب) (Soluté) قد تكون أيضاً سائلة أو صلبة أو غازية، مشكلة ما يسمى **محاليل** (جمع محلول) (Solution).



• يؤدي تفكك ملح في محلول مائي إلى ظهور الأيونات الحرة المكونة له بعد تحطم بنيته البلورية.

في حالة استمرار إذابة الملح الصلب، تكون هناك نقطة يصبح فيها المحلول **مشبعاً (saturée)**: بمعنى أن كل إضافة للملح تبقى على حالته الصلبة (أو بتعبير أدق **يترسب**).

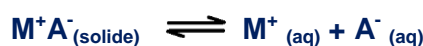
• تظهر أهمية هذه الخاصية (الذوبانية أو الانحلالية) بشكل واضح في حالة الأملاح قليلة الذوبانية، أين يكون ترسبها آنياً (أي سريعاً جداً)، ويصبح هناك اتزان ديناميكي بين الصلب و أيوناته عند درجة حرارة و ضغط ثابتين.



• يمكن النظر إلى **الذوبانية** على أنها عملية إحاطة جزيئات المذاب ثم أيوناته بجزيئات المذيب.

2.6 تطبيق قانون فعل الكتلة:

• لنكن M^+A^- صيغة ملح قليل الذوبانية. يمكن التعبير عن عملية الإذابة بالمعادلة التالية:



عند حصول الاتزان، غير المتجانس، أي بلوغ نقطة أو درجة التشبع (و بالتالي الحصول على محلول يحوي أقصى كمية من الملح المذاب) يسمح قانون فعل الكتلة بكتابة ما يلي: $K_C = K_S = [\text{M}^+].[\text{A}^-]$

لا يتعلق الثابت K_S بالدرجة الحرارة و يسمى بثابت أو جداء الذوبانية (Produit de Solubilité).

مثال: تفكك AgCl في الماء عند 25 °C.



• تعميم عبارة جداء الذوبانية على ملح صيغته $A_x^y B_y^{x-}$ يسمح بكتابة:



ومنه فإن عبارة جداء الذوبانية في الحالة العامة تصبح:

$$K_s = [A^{y+}]^x . [B^{x-}]^y$$

تنبيه: تزداد ذوبانية المركب بارتفاع قيمة K_s (أو انخفاض pK_s علما ان $pK_s = -\text{Log}K_s$).

مثال: من أجل $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (solide) : $K_s = [\text{Ag}^+]^2 . [\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,0.10^{-12} \Rightarrow pK_s = 12$

• أمثلة قيم K_s و pK_s لبعض الأملاح قليلة الذوبانية عند 25 °C.

هالوجينات	K_s	pK_s	أملاح أخرى	K_s	pK_s	هيدروكسيدات	K_s	pK_s
CaF_2	$3,4.10^{-11}$	10,47	BaSO_4	10^{-10}	10	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10^{-36}	36
AgCl	$1,6.10^{-10}$	9,80	CaCO_3	10^{-8}	8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10^{-11}	11
PbCl_2	1.10^{-4}	4,00	PbSO_4	10^{-8}	8	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	10^{-19}	19
AgI	$1,5.10^{-16}$	15,82	CuS	10^{-35}	35	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	4.10^{-11}	10,40
HgI_2	$5,0.10^{-29}$	28,30	HgS	10^{-52}	52	AgOH	10^{-8}	8

3.6 علاقة الذوبانية بجداء الذوبانية (Solubilité et Produit de solubilité):

• بالإضافة الى جداء الذوبانية، يمكن تمييز ملح بذوبانيته (أو بذائبتيته) (Solubilité).

• تعريف الذوبانية: هي الكمية القصوى من المذاب التي يمكن أن تذوب في حجم محدد من المذيب عند درجة حرارة معينة.

عمليا هي كتلة الملح المذابة في 1 لتر من الماء. لكن في غالب الأحيان يفضل التعبير عنها بالمول/لتر و يرمز لها بالحرف **S**.

مثال: ذوبانية AgCl في 1 لتر من الماء عند 25 °C هي: $m = 1,8.10^{-3} \text{ g}$.

و عليه، الكمية المذابة هي (m/M) حيث **M** الكتلة المولية لـ AgCl و منه: $S = 1,8.10^{-3} / 143,5 = 1,26. 10^{-3} \text{ mol/L}$

• لايجاد علاقة الذوبانية بثابت الاتزان (ثابت الذوبانية) يجب (ضروري) كتابة معادلة تفكك الملح في المحلول المائي ثم انشاء جدول التقدم.

- معادلة تفكك AgCl في الماء عند 25 °C:

Equation Chimique	$\text{AgCl}_{(\text{solide})}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
à $t = 0$	excès		0		0
à t (réaction)	excès - x		x		x
à t d'équilibre (التشبع)	excès - S		S		S

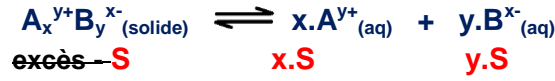
- عبارة الذوبانية:

$$K_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = s.s = s^2 = 1,6.10^{-10} \quad \text{: (أي الاتزان)}$$

$$s = (K_s)^{1/2} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ومنه

• أما في الحالة العامة (أي بالنسبة لمهمل صيغته $(A_x^{y+}B_y^{x-})$):



و عليه، عند الاتزان، نكتب: $K_s = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y = (xS)^y \cdot (yS)^x = (x^y \cdot y^x) \cdot S^{(x+y)}$

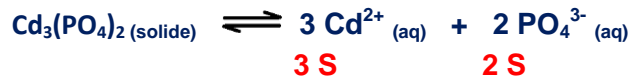
$$S = \sqrt[(x+y)]{\left(\frac{K_s}{x^y \cdot y^x}\right)} \text{ (mol/L)}$$

لتصبح عبارة الذوبانية:

مثال: أحسب ذوبانية فوسفات الكاديوم (Phosphate de cadmium) عند 20°C إذا علمت أن جداء ذوبانيته

$$K_s(\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2) = 6,24 \cdot 10^{-6}$$

- معادلة تفكك AgCl في الماء عند 20°C :



- عبارة الذوبانية:

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = (3^3 \cdot 2^2) \cdot S^5 = 108 S^5 \Rightarrow S = \sqrt[5]{\left(\frac{K_s}{108}\right)} = \sqrt[5]{\left(\frac{6,24 \cdot 10^{-6}}{108}\right)}$$

$$\Rightarrow S = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

هام جدا:

❖ يجب إعادة البرهان على العلاقة بين S و K_s في كل مرة، أي عند دراسة ذوبانية مادة كيميائية أو حل تمرين أو مسألة.

❖ $K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ لكن $S_{(\text{AgCl})} < S_{(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$ أي Ag_2CrO_4 أكثر ذوبانية من AgCl . و عليه، عند مقارنة ذوبانية مركبين، من كان ثابت ذوبانيته (K_s) الأكبر ليس بالضرورة هو الأكثر ذوبانية، لأن ذلك يتعلق بصيغة كل مركب.

(4.6) شرط الترسيب (Condition de précipitation):

يمكن التنبأ بإمكانية حدوث ترسيب لمهمل بعد مزج مكوناته الأيونية، تحت شروط معينة، او بمعنى آخر معرفة ما إذا كان المحلول سيتشبع أم لا، وذلك باتباع الخطوات التالية:

- ◀ كتابة معادلة تفاعل ترسيب المهمل وقوعه، و هي عكس معادلة تفاعل تفككه،
- ◀ تحديد القيمة العددية لثابت الاتزان K_s (باستعمال معطيات نص التمرين).
- ◀ حساب حاصل قسمة التفاعل الابتدائي Q_{initial} ،
- ◀ المقارنة بين Q_{initial} و K_s . و من ثم هناك ثلاث حالات ممكنة:

$$Q_{\text{initial}} < K_s \quad \checkmark \quad \text{لا يوجد ترسيب للمهمل، المحلول غير مشبع،}$$

$$Q_{\text{initial}} = K_s \quad \checkmark \quad \text{لا يوجد ترسيب للمهمل، لكن المحلول مشبع،}$$

$$Q_{\text{initial}} > K_s \quad \checkmark \quad \text{هناك ترسيب للمهمل، أي ظهور الطور الصلب إضافة الى الحصول على المحلول المشبع.}$$

و عليه يتضح أن شرط الترسيب هو : $Q_{initial} \geq K_s$

مثال: محلول يحتوي على أيونات Pb^{2+} و I^- بتراكيز ابتدائية $[I^-]_0 = 3.10^{-2} \text{ mol/L}$, $[Pb^{2+}]_0 = 4.10^{-2} \text{ mol/L}$. هل هناك ترسيب لـ PbI_2 الصلب؟ علما أن $pK_s(PbI_2) = 8,2$.

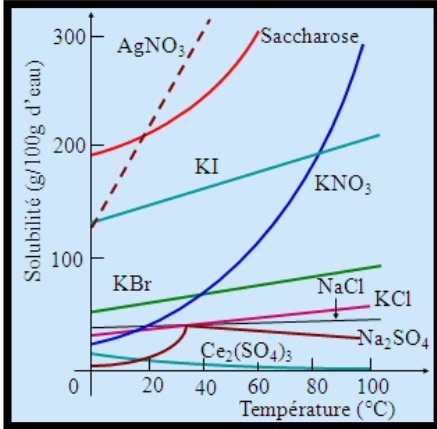
- معادلة ترسيب الملح: $Pb^{2+}_{(aq)} + 2 I^-_{(aq)} \rightleftharpoons \downarrow PbI_2 (solide)$
- حساب K_s : $pK_s(PbI_2) = 8,2 \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-8,2} = 6,31.10^{-9}$
- حساب $Q_{initial}$: $Q_i = [Pb^{2+}]_0 \cdot [I^-]_0^2 = 4.10^{-2} \cdot (3.10^{-2})^2 = 3,6. 10^{-5}$
- المقارنة بين Q_i و K_s : من الواضح أن $Q_{initial} > K_s$ أي هناك ترسيب لـ PbI_2 .

5.6 العوامل المؤثرة في الذوبانية

(Facteurs influençant la solubilité):

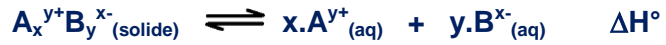
عند دراسة الأنظمة المتجانسة، رأينا أنه بالإمكان التأثير على اتجاه و ثابت الاتزان بتغيير بعض العوامل. وكذلك الحال بالنسبة للأنظمة غير المتجانسة، و منها ذوبانية الأملاح قليلة الذوبان في الماء، التي تخضع بدورها الى تأثير عوامل عديدة تعمل على زيادة أو انقاص التصادمات المحتملة بين جزيئات المذاب و جزيئات المذيب و أهمها:

1.5.6- درجة الحرارة:



تأثير درجة الحرارة على ذوبانية بعض المواد الصلبة في الماء

- تتعلق ذوبانية المركبات بقيمة ثابت الذوبانية K_s الذي يرتبط بدوره بدرجة الحرارة T وفقاً لقانون **Vant'hoff**.
- تتأثر الطاقة الحركية لجزيئات المذاب و المذيب بتغيير درجة الحرارة مما ينعكس على الذوبانية بالزيادة أو النقصان.
- لكن إشارة الأنتالبي القياسية (ΔH°) لتفكك صلب أيوني هي التي تحدد اتجاه تطور ذوبانيته S مع تغيير درجة الحرارة.



- في معظم الحالات $\Delta H^\circ > 0$ (تفاعل ماص للحرارة)، مما يرجح زيادة ذوبانية الملح مع زيادة درجة الحرارة ($T \uparrow \Rightarrow S \uparrow$) (انظر الشكل المقابل).

مثال: عند زيادة درجة الحرارة، تزداد ذوبانية KBr بينما تتناقص ذوبانية $Ce_2(SO_4)_3$.



- عند زيادة الذوبانية نتيجة ارتفاع درجة الحرارة نحصل على **محلول فوق مشبع (solution sursaturée)**، أي محلول يحتوي على كمية أكبر من المذاب المنحل مقارنة بالمحلول المشبع عند نفس درجة الحرارة، لكنه محلول غير مستقر. و هو النوع الثالث من المحاليل من حيث كمية المذاب المنحلة في نفس الحجم من المذيب (انظر الفقرة 4.6). كإذابة السكر في الماء مع التسخين (تحضير العسل).

2.5.6- الأيون المشترك (Ion commun):

لمفعول التركيز على الذوبانية أهمية أكبر، حيث تكون إذابة الراسب بصورة عامة في الماء أكثر من ذوبانيته في محلول يحتوي على أحد أيونات الراسب. فمثلاً في محلول كلوريد الفضة في الماء (مثال سبق ذكره):

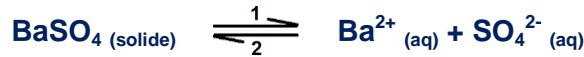


تبقى قيمة جداء الذوبانية K_s ثابتة لأن درجة الحرارة لم تتغير. لكن:

❖ عند إضافة أيونات Ag^+ أو Cl^- إلى المحلول، ينزاح الاتزان إلى اليسار (اتجاه 2) الذي يقلل التآين، وفقاً لمبدأ لوشاتلييه، مما يؤدي إلى ترسب زيادة من الملح AgCl . وهذا يعني أن ذوبانيته تتناقص. نقول حينئذ أن هناك تراجع في الذوبانية بسبب فعل أو تأثير الأيون المشترك.

في التحليل الوزني، يستفاد من تأثير الأيون المشترك للحصول على ترسيب كامل لبعض الأملاح الثمينة.

مثال 1: لدينا محلول مشبع من كبريتات الباريوم عند T. يمكن حساب ذوبانيته S كما يلي:



$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = (K_s(\text{BaSO}_4))^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

بإضافة أيونات SO_4^{2-} حيث $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. علماً أن $K_s = 10^{-10}$ تبقى ثابتة، فإن $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. نلاحظ أن تركيز أيونات الباريوم قد تناقص. هناك إذا تراجع (نقصان) لذوبانية الملح، وهذا راجع لفعل الأيون المشترك.

مثال 2: احسب ذوبانية $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$:

✓ في الماء الصافي

✓ في محلول nitrate de plomb (II) بتركيز $c = 3,5.10^{-2} \text{ mol/L}$

✓ في محلول iodate de sodium بتركيز $c' = 0,1 \text{ mol/L}$ ($\text{pK}_s(\text{Pb}(\text{IO}_3)_2) = 12,58$)

الحل:

- حساب ذوبانية $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ في الماء الصافي:



عند الاتزان (التشبع) $s \quad 2s$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = s.(2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = (K_s/4)^{1/3} = 4.10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{ومنه}$$

- حساب الذوبانية في محلول نترات الرصاص (Pb^{2+} هي الأيونات المشتركة):



t_0 $3,5.10^{-2}$ 0

$t_{\text{équil}}$ $s' + 3,5.10^{-2}$ $2s'$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = (s' + 3,5.10^{-2}).(2s')^2 = \text{ثابت}$$

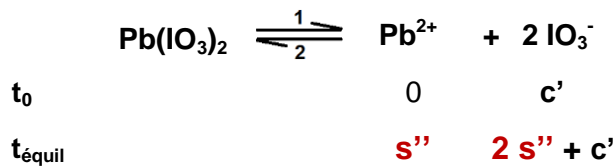
نعلم أن

و بالتالي نحصل على معادلة من الدرجة الثالثة. و من أهم طرق حل هذا النوع من المعادلات طريقة التقريبات. حيث نفترض أن الذوبانية الجديدة s' تكون أقل بكثير من التركيز $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، أي بالامكان اهمال s' أمام c . و هذا يعني ان عبارة Ks تصبح:

$$Ks = (s' + 3,5 \cdot 10^{-2}) \cdot (2s')^2 = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot (2s')^2 = 14 \cdot 10^{-2} \cdot s'^2 \Rightarrow s' = (Ks/14 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

من الواضح أن $s' < s$. اذا اضافة أيونات Pb^{2+} الى المحلول أدت الى تناقص (تراجع) ذوبانية هذا الملح و هذا ما يعرف بفعل الأيون المشترك.

- حساب الذوبانية في محلول يودات الصوديوم (IO_3^- هي الأيونات المشتركة):



$$Ks = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2 = (s'')(2s'' + c')^2 = \text{ثابت} \quad \text{نعلم أن}$$

هنا أيضا نحصل على معادلة من الدرجة الثالثة. و بنفس الخطوات نقوم باهمال $2s''$ أمام c' فنحصل على:

$$Ks = s'' \cdot c'^2 \Rightarrow s'' = Ks/c'^2 = 10^{-12,58}/(0,1)^2 = 10^{-10,58} \text{ mol/L}$$

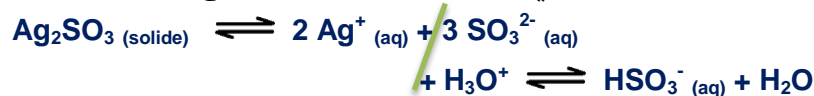
من الواضح أن s'' أقل بكثير من s مما يؤكد تراجع ذوبانية هذا الملح.

❖ على العكس في حالة التخلص من أيونات Ag^+ أو Cl^- للمحلول المشبع من $AgCl$ ، ينزاح الاتزان في الاتجاه المباشر (1)، وفقا لمبدأ لوشاتلييه.

هام جدا:

• إذا كانت للأنماط الأيونية، الناتجة عن انحلال الملح قليل الذوبانية، خصائص حمضية-قاعدية، فإن قيمة الذوبانية (أو الذائبية) تتغير مع تغير قيمة pH المحلول.

مثال 1: بإضافة حمض (محلول حمضي) الى وسط يحتوي على الملح Ag_2SO_3 الصلب في اتزان مع أيوناته نحصل على:

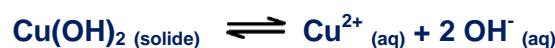


الاتجاه المرجح هو (1) بسبب تناقص الأيونات SO_3^{2-} في الوسط بعد تفاعلها مع الحمض المضاف.

مثال 2: ذوبانية هيدروكسيد النحاس II ($Cu(OH)_2$)

ذوبانية هذا الملح في الماء النقي هي $9,99 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$. حدد pH محلول مشبع بهذا الملح ثم أحسب جداء (أو ثابت) ذوبانيته.

- معادلة انحلال $Cu(OH)_2$ في الماء الصافي:



عند الاتزان (أي الحصول على محلول مشبع)، نكتب: $K_s = [Cu^{2+}].[OH]^{-2}$

في هذه الحالة يجب التنبيه الى ما يلي:

✓ المصدر الوحيد لأيونات النحاس (Cu^{2+}) في المحلول هو انحلال الملح و بالتالي تركيزها يساوي الذوبانية
 $[Cu^{2+}] = s = 9,99.10^{-8} \text{ mol/L}$ ، بينما تأتي أيونات الهيدروكسيد (OH^{-}) من مصدرين: انحلال الملح و الماء و من
 ثم فإن تركيزها في المحلول يكون أكبر من الذوبانية ($[OH] > 2s$).

✓ رغم أن المحلول يحتوي على أيونات سالبة و موجبة الا انه يبقى في النهاية متعادلا كهربائيا، مما يعني ببساطة
 أن مجموع تراكيز الأيونات السالبة يساوي مجموع تراكيز الأيونات الموجبة. هذا ما يمكن التعبير عنه بالمعادلة
 التالية (علما أن تركيز أيونات النحاس يحسب مرتين لأن شحنته $2+$):

$$[OH] = 2 [Cu^{2+}] + [H_3O^{+}]$$

و التي يمكن كتابتها بعد التعويض:

من جهة أخرى، نعلم أن عبارة ثابت اتزان الماء هي $K_e = [H_3O^{+}].[OH] = 10^{-14}$ و عليه: $[OH] = K_e/[H_3O^{+}]$

بالتعويض في العلاقة أعلاه نحصل على: $K_e/[H_3O^{+}] = 2s + [H_3O^{+}] \Leftrightarrow K_e/[H_3O^{+}] - 2s - [H_3O^{+}] = 0$

و هي معادلة من الدرجة الثانية حلها: $[H_3O^{+}] = 10^{-7,38} \text{ mol.L}^{-1} \Leftrightarrow \text{pH} = -\text{Log}[H_3O^{+}] = 7,38$

- حساب جداء الذوبانية:

$$K_s = [Cu^{2+}].[OH]^{-2}$$

نعلم أن:

$$[OH] = K_e/[H_3O^{+}] = 10^{-14}/10^{-7,38} = 10^{-6,62}$$

حساب $[OH]$:

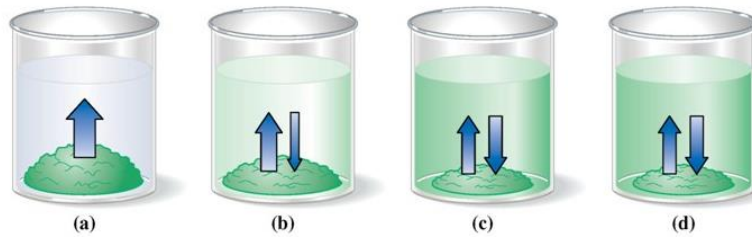
$$K_s = 9,99.10^{-8} . (10^{-6,62})^2 = 9,99.10^{-21,24} = 5,75.10^{-21}$$

بالتعويض نحصل على:

$$\text{p}K_s = 20,24$$

أي أن:

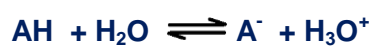
خلاصة:



7. اتزانات كيميائية أخرى:

1.7) اتزان حمض - قاعدة (équilibre acido-basique):

الحديث عن اتزان حمض - قاعدة يعني ضمنا أن الحمض ضعيف. ليكن الحمض AH و قاعدته A^{-} . يؤدي تفكك هذا



الحمض في الماء الى الاتزان التالي:

$$K_a = \frac{[A^{-}][H_3O^{+}]}{[AH]}$$

, $K_a = f(T)$

حيث

رأينا سابقا، عند دراسة تفكك حمض الخل في الماء، الفقرة 3.3، أن من بين تطبيقات دراسة هذا النوع من الاتزان هو حساب معامل التفكك (α). لكن من بين التطبيقات الهامة أيضا إيجاد علاقة pH المحلول بثابت الاتزان K_a .



بتطبيق Log - على طرفي هذه العلاقة و اجراء بعض الخطوات نحصل على:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log}([\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}])$$

(2.7) اتزان الأوكسدة و الإرجاع (équilibre d'oxydo-réduction):

ان تفاعلات الأوكسدة و الإرجاع في المحلول المائي تعني ضمنا انتقالا للإلكترونات بين مؤكسِد و مرجِع، حيث:

• المؤكسِد (oxydant): نمط كيميائي بإمكانه استقطاب الكترونا أو أكثر: $\text{Ox} + n.e^- \rightleftharpoons \text{Red}$

• المرجِع (réducteur): نمط كيميائي يمكنه فقدان الكترونا أو أكثر: $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n.e^-$

• الأوكسدة (oxydation): تفاعل يفقد خلاله نمط كيميائي الكترونا أو أكثر.

• الإرجاع (réduction): تفاعل يكتسب خلاله نمط كيميائي الكترونا أو أكثر.

يمكن اختصار حصيلة تفاعل الأوكسدة و الإرجاع، بعد كتابة المعادلاتين النصفيتين، وفق المعادلة التالية:

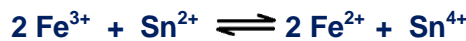


يلاحظ أن الإلكترونات المتبادلة لا تظهر في المعادلة.

$$K = \frac{[\text{red}_1]^{n_2} \cdot [\text{ox}_2]^{n_1}}{[\text{ox}_1]^{n_2} \cdot [\text{red}_2]^{n_1}} \quad \text{عند الإيزان نحصل على:}$$

مثال: تفاعل أيونات الحديد الثلاثي مع أيونات القصدير الثنائي:

- كتابة معادلة الأوكسدة والإرجاع الكلية (équation bilan):



- عبارة ثابت الإيزان:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]}$$

تطبيق عددي: وجد أن $K = 10^{21}$ عند 25°C ، و هي قيمة كبيرة جدا تؤكد على أن التفاعل تام في الاتجاه المباشر (1).

(3.7) تكوين و تفكك المعقدات (Formation et dissociation des complexes):

• ليكن M: الأيون المعدني، L: السند و ML: المعقد. معادلة تفكك ML هي:



• عند الإيزان، تعطى عبارة ثابت الإيزان (و هو ثابت تفكك المعقد) بمايلي:

$$K_d = \frac{[M]_{aq} \cdot [L]_{aq}}{[ML]_{aq}} = \frac{1}{K_f} \quad \begin{array}{l} K_d : \text{ثابت تفكك المعقد} \\ K_f : \text{ثابت تكوين المعقد} \end{array}$$

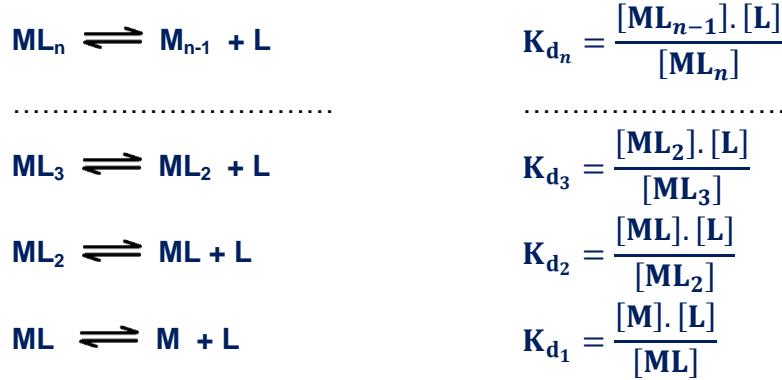
تنبيه: كلما زادت قيمة K_d كلما قل استقرار المعقد و العكس صحيح (يمكن أيضا استعمال $pK_d = -\log K_d$).



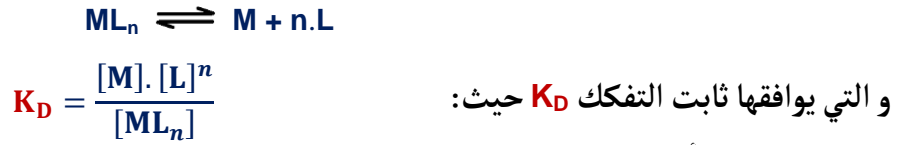
$$K_d = \frac{[Ag^+]_{aq} \cdot [NH_3]_{aq}}{[Ag(NH_3)^+]_{aq}}$$

• إمكانية تفاعلات التفكيك أو التعقيد المتعاقبة:

يمكن أن تتفكك أو تتكون معقدات بالتعاقب وذلك حسب المعادلات الآتية:



كما يمكن للمعقد ML_n أن يتفكك مباشرة ليعطي المعدن M و السندات $n.L$ وفق المعادلة المحصلة التالية:

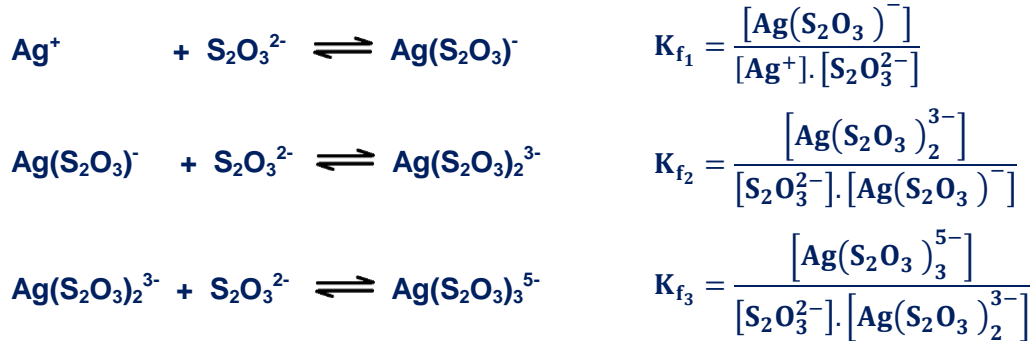


و الذي يعبر عنه أيضا بدلالة K_{d1} و K_{d2} و K_{d3} و ... K_{dn} :

$$K_D = K_{d_1} \times K_{d_2} \times K_{d_3} \times \dots \times K_{d_n} = \prod_{i=1}^n K_{d_i}$$

مثال (تفاعلات التعقيد المتعاقبة):

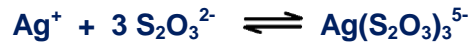
إذا أضفنا، بصفة تدريجية، محلولاً من أيونات $S_2O_3^{2-}$ الى محلول من أيونات الفضة (Ag^+)، تتشكل بالتعاقب المعقدات $Ag(S_2O_3)^-$ ، $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ، $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ وفق المعادلات التالية:



أكتب معادلة التكوين المحصلة، استنتج عبارة K_F بدلالة K_{f1} ، K_{f2} و K_{f3} ثم أحسب قيمتها إذا علمت أن:

$$pK_{f1} = - 7,4 ; pK_{f2} = - 4,4 ; pK_{f3} = - 0,8$$

- معادلة التكوين المحصلة:



- عبارة ثابت الإتزان K_F :

$$K_F = \prod_{i=1}^n K_{f_i} = K_{f_1} \times K_{f_2} \times K_{f_3} = 10^{-pK_{f1}} \times 10^{-pK_{f2}} \times 10^{-pK_{f3}}$$

$$K_F = 10^{12,6} = 3,98 \times 10^{12} \quad (pK_F = - 12,6)$$

وهي قيمة كبيرة تبين بوضوح أن التفاعل تام في الاتجاه المباشر (1).

انتهى

تم تحضير هذا الدرس بالاعتماد على العديد من المراجع.

