

Chemical equilibrium

Chemical Reactions Divided into:

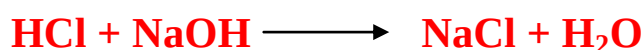
تقسم التفاعلات الكيميائية الى:

1- Irreversible Reactions:

1 – التفاعلات الـعكسية:

A chemical reaction that can occur in one direction reactions, so that the reactants are completely consumed in the reaction and shown by one arrow.

هي التفاعلات التي تجري في اتجاه واحد ويحدث فيها استهلاك تام لتراكيز المواد المتفاعلة وتحويلها إلى نواتج. ويمكن تمثيلها بسهم واحد في معادلة التفاعل.

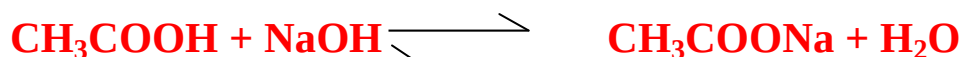


2- Reversible Reactions:

2 – التفاعلات العكسية:

A chemical reaction that can occur in both directions (the forward and backward directions), so that the reactants are incompletely consumed in the reaction and shown by two arrows

هي التفاعلات التي تجري في اتجاهيين ولا يحدث فيها استهلاك تام لتراكيز المواد المتفاعلة. وتمثل بسهمين في معادلة التفاعل.



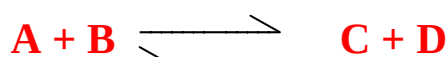
Most of the reactions that are useful for chemical analysis proceed rapidly to a state of chemical equilibrium in which reactants and products exist in constant ratios. The knowledge of this ratio permits the chemists to decide whether the reaction is suitable for chemical analysis or not. Equilibrium constant expressions are algebraic equations that relate to the concentrations of reactants or

products .in a chemical reaction to one another in means of numerical quantity called equilibrium constant.

معظم التفاعلات المفيدة في التحليل تعمل سريعا على تحقيق الاتزان الكيميائي حيث تتواجد المتفاعلات والنواتج بنسب معينة. يعبر عن الاتزان الكيميائي بمعادلات جبرية تتعلق بتركيز المتفاعلات والنواتج في تفاعل ما مع بعضها بأسلوب عددي يسمى ثابت الاتزان.

Most of the reactions theoretically regarded as reverses reactions

Let's take this simple Reaction:



$$V_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B$$

$$V_2 = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$$

Rate of forward reaction V_1 = سرعة التفاعل الامامي

Rate of backward reaction V_2 = سرعة التفاعل الخلفي.

Rate Constant of forward reaction k_1 = ثابت سرعة التفاعل الامامي.

Rate Constant of backward reaction k_2 = ثابت سرعة التفاعل الخلفي.

Molar Concentration of: A,B,C,D $C_{A,B,C,D}$ = التراكيز المولارية لكل من

These double arrows refer to the reverse reaction At start, Rate of backward reaction equal zero, and when the reaction occur the concentration of C and D will increase, that's lead to an increase the Rate Constant of backward reaction, until reached the Equilibrium, the rate of both reactions become equals.

في البداية، تكون سرعة التفاعل العكسي (الخلفي) مساوية للصفر. وعند حدوث التفاعل مباشرة فإن تراكيز كل من C و D تبدأ في الزيادة وهذا يؤدي الى زيادة في سرعة التفاعل العكسي (الخلفي) لحين الوصول الى حالة التوازن والتي تتساوى فيها سرعتي كل من الفاعل الامامي والخلفي (العكسي)، وكما موضح من العلاقة الاتية:

$$k_1 \cdot C_A \times C_B = k_2 \cdot C_C \times C_D \quad \text{عند الاتزان} \quad \text{at Equilibrium}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C \times C_D}{C_A \times C_B}$$

At this point the reaction is called in equilibrium and no changes can be detected at this point in the system. Although it looks like the reaction is stopped but it is continuous in both sides.

عند التوازن تكون سرعة التفاعل متساوية بالاتجاهين وبالتالي لا ينتهي التفاعل وعلى الرغم من انه يبدو وكأن التفاعل متوقف إلا إن التفاعل مستمر بالاتجاهين .

Chemical equilibrium is dynamic in nature and chemical constant (k) is presented as follows :

$$K = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

[]=Concentration

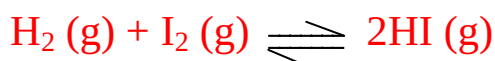
Kinds of chemical equilibrium

أنواع الاتزان الكيميائي

1- Homogeneous system : النظام المتجانس

This system occur in one phase of reactants and product

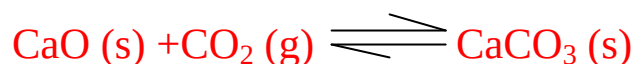
تكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في طور واحد



2- Heterogeneous system : النظام الغير متجانس

This system occur in more than one phase of reactants and products.

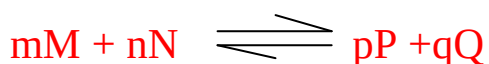
تكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في أكثر من طور واحد



Mass action law:

قانون فعل الكتلة :

This law is called also general law of chemical equilibrium. An equilibrium shift is brought about by changing the amount of one of the participants is called mass action effect .in the reverse reaction in their generalized equation .



Capital letters represents formula of participating chemical species and the small letters represent the numbers required for the equation balance.

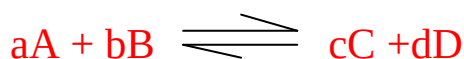
إضافة أي كمية من احد المساهمين في التفاعل (المتفاعلات أو النواتج) يؤدي إلى انحراف بالاتزان ويسمى هذا بتأثير فعل الكتلة الحروف الكبيرة تشير إلى صيغ المساهمات الكيميائية أما الحروف الصغيرة فتشير إلى الأرقام اللازمة لموازنة المعادلة.

The approximate chemical equilibrium (equilibrium constant K) for this reaction is :

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q}{[M]^m [N]^n}$$

Brackets represent molar concentration of dissolved solutes or partial pressure in atmosphere. Equilibrium constant (K) is a temperature dependent value. Each concentration is raised to the power that is identical integer that accompanies the formula of the species in the balanced equation .In reverse reactions the multiply yield of the activities of the products divided by the multiply yield of the reactants at certain temperature gives a constant value called equilibrium constant (K).

تعبّر الأقواس عن التراكيز المولارية للأملاح الذائبة أو الضغط الجزئي بوحدات ضغط جوي ان قيمة ثابت الاتزان تعتمد على درجة الحرارة .يرفع كل تركيز إلى أس يساوي الرقم المصاحب لصيغة الأصناف في المعادلة المتوازنة . حاصل قسمة ناتج ضرب فعالية النواتج على حاصل ضرب فعالية المتفاعلات تساوي قيمة ثابت الاتزان.



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

Activities of, a_C^c , a_D^d , a_A^a

Molar concentrations of $[C]^c$, $[D]^d$, $[A]^a$

$$a = c \cdot f$$

a = activity الفعالية

c = molar concentration التركيز المولاري

f = activity factor معامل الفعالية

The value of f at diluted solution is approximately one and hence molar concentration is used instead of activity, also in gas reactions partial pressure is used instead of activity.

ان قيمة معامل الفعالية في المحاليل المخففة تقترب من واحد ولذا يستخدم التركيز المولاري بدلاً من الفعالية، اما في حالة التفاعلات الغازية فيستخدم الضغط الجزئي بدلاً عن الفعالية.

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

Partial pressures of P_A^a , P_B^b , P_C^c , P_D^d

K_c or K_p is constant at certain temperature.

LECHATLIER'S PRINCIPLE

قاعدة ليشاتلييه

When the system in equilibrium any change in the values of equilibrium factors lead to a deviation in the system in a way to decrease the effect of this change. These factors are temperature, pressure, concentration, amount of solvent etc

When the system is subjected to such potential it direct the reaction toward the side decreases the effect of this potential .

عندما يكون النظام في حالة توازن فان تسليط جهد بتغيير في عوامل الاتزان كدرجة الحرارة أو الضغط أو التركيز أو كمية المذيب يوجه نظام التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من تأثير هذا الجهد.

Factors affecting the reaction equilibrium

العوامل المؤثرة في اتزان التفاعل

1- درجة الحرارة : Temperature

Reactions are of two types

Exothermic

باعث للحرارة

$\Delta H = (-)$ negative

endothermic

ماص للحرارة

$\Delta H = (+)$ positive

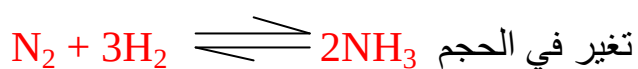


This reaction is exothermic (to the left) and of course endothermic (to the right) . forward reaction is exothermic and backward reaction is endothermic .when temperature increased the reaction proceed to left thus methanol concentration increases with decreasing temperature and K value increases also .

هذا التفاعل باعث للحرارة ويتوجه التفاعل نحو اليسار بزيادة درجة الحرارة ومع نقصانها يتجه التفاعل نحو اليمين ويزداد تركيز الميثانول وتزداد قيمة ثابت الاتزان .

2- الضغط Pressure

Pressure has the high effect on (K) value in gas phase reaction. Increasing the pressure will decrease the volume and direct the reaction to the direction which cause reduction in the system reduction in total number of molecules.

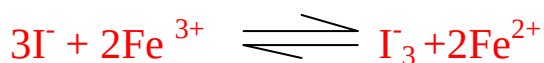


زيادة الضغط تؤدي إلى تقليل الحجم توجيه التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من العدد الكلي للجزيئات.

3- التركيز Concentration

K value depended on concentration of reactions and products.

Using lechatle principle one can predict the direction of the reaction.



If one of the participant concentrations is changed then the system will search for equilibrium .Adding Fe^{2+} to the solution will direct the reaction to the left.

تعتمد قيمة ثابت الاتزان على تركيز المتفاعلات والنواتج وفي التفاعل أعلاه إضافة ايون الحديدوز يوجه التفاعل نحو اليسار وحسب قاعدة ليشاتليه .

4- Catalysts العوامل المساعدة

Catalysts can increase the velocity of the reaction and decreases the time required for obtaining equilibrium .but can not change equilibrium concentrations or constant.

العوامل المساعدة تسرع التفاعلات وتقلل من الزمن اللازم للوصول إلى الاتزان لكنها لا تغير تركيز أو ثابت الاتزان .

5- Amount of solvent كمية المذيب

When the volume of the solvent increases the reaction is directed to the direction was the number of molecules is bigger.

زيادة كمية المذيب توجه التفاعل باتجاه الجهة التي تحتوي عدد اكبر من الجزيئات .

SOLUBILITY OF PRECIPITATES

ذوبانية الرواسب

Solubility is defined as the disappearing of atoms or molecules or ions of solute in solvent atoms or molecules. it is the amount of solute that dissolves in certain volume of solvent at certain temperature. Solubility depends on type of solvent and type of solute. All materials has certain solubility and even insoluble materials means the amount dissolved is very little. Water is the magic solvent and can

dissolve solute, acids and bases , some other organic materials require organic solvents.

تعرف الذوبانية على إنها اختفاء أجزاء المذاب بين أجزاء المذيب وهي كمية المادة التي تذوب في حجم معين من المذيب عند درجة حرارة معينة . تعتمد الذوبانية على نوع المذاب ونوع المذيب وكل المواد عموماً تذوب إلى حد معين وحتى المواد الغير ذائبة فأن كمية المذاب منها قليل جداً . الماء مذيب سحري للأملاح والحوامض والقواعد في حين بعض المواد العضوية تحتاج إلى مذيبات عضوية .

SOLUBILITY PRODUCT PRINCIPLE

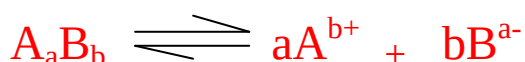
مبدأ حاصل الإذابة

When 0.1M of NaCl solution is mixed with 0.1M of AgNO₃ solution, AgCl white precipitate is formed and will be in equilibrium with Ag⁺ and Cl⁻ ions in the solution. This solution is called saturated with AgCl precipitate.



In this saturated solution the multiplication yield of [Ag] and [Cl] is constant at certain temperature. This constant value is called solubility product.

عند مزج محلولين لنترات الفضة و كلوريد الصوديوم يتكون راسب ابيض من كلوريد الفضة والذي يكون في حالة توازن مع ايوني الفضة و الكلور في محلول مشبع بالراسب . قيمة حاصل الإذابة تساوي حاصل ضرب تراكيز الايونات المتفاعلة مرفوعة إلى أس يساوي عدد الايونات في المعادلة المتوازنة عند درجة حرارة معينة للمحاليل المشبعة . إن تركيز الايونات قد يتغير إلا إن حاصل ضرب تراكيز هذه الايونات لا يتغير أي قيمه ثابتة ما دام الراسب موجود ودرجة الحرارة ثابتة .



$$K_{sp}(\text{A}_a\text{B}_b) = [\text{A}^{b+}]^a [\text{B}^{a-}]^b$$

Therefore solubility product of sparingly soluble salt is the multiplication yield of molar concentration of the ions in the solution

to the power of number of ions in the chemical equilibrium equation for the saturated solution .

From the above equations one can see that the concentration of ions may be changed but multiply yield of these ions is unchanged (constant) if the precipitate of the salt is present and the temperature is constant .

1- When $[A]^a[B]^b \geq K_{sp}$ precipitation occur يتكون الراسب

2- When $[A]^a[B]^b < K_{sp}$ precipitation not occur لا يتكون الراسب

Factors affecting the solubility of precipitates

العوامل المؤثرة في ذوبانية الرواسب

Solubility is important factor in gravimetric analysis which requires pure material. This means there is a need for washing the precipitate to remove impurities and obtain pure precipitate .

عند الحصول على راسب يجب أن يكون الراسب نقي ولهذا تبرز الحاجة إلى غسل النموذج للتخلص من الشوائب والحصول على راسب نقي .

1 - Nature of the precipitate: If the attraction between solvent molecules and solute ions is higher than that between solute ions in the crystal then the salt is soluble.

طبيعة الراسب : إذا كان التجاذب بين أيونات المذاب أكبر منها بين أيونات المذاب و جزيئات المذيب فإن المذاب غير ذائب .

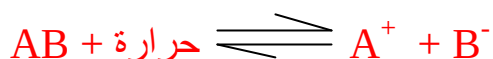
2 - Nature of solvent: Two properties of the solvent affecting the solubility of the solute, these are polarity and dielectric value . Solvent of more polarity means more attraction between solute ions and solvent molecules. The attraction at crystal surface decreases with higher electric constant of the solvent. Water as with high polarity and dielectric constant value is a good solvent for nearly all inorganic

ionic salts .Organic solvents such as chloroform, alcohols are good solvents for organic salts (non polar compounds) .

طبيعة المذيب: هناك عاملان مهمان من خواص المذيب وهما القطبية وثابت العزل . إذا كانت القطبية عالية فان التجاذب بين ايونات المذاب وجزيئات المذيب وبالتالي أكثر ذوبانية أما فيما يتعلق بثابت العزل فكلما ازداد يقل التجاذب عند سطح البلورة . الماء كمذيب ذو قطبية عالية وقيمة ثابت عزل عالية من أفضل المذيبات للمركبات الأيونية في حين المذيبات العضوية هي الأفضل لإذابة المركبات الغير أيونية.

3 - Temperature : Higher temperature means higher solubility ; in water this solubility process is endothermic.

درجة الحرارة : زيادتها تزيد من الذوبانية كما أن عملية الإذابة في الماء عملية ماصة للحرارة



4 - Common ion effect: The ion that forms the precipitate is the common ion if the solvent contain these common ions. The solubility of the salts decreases compared with pure solvents. Other un common ions increases the solubility.

تأثير الايون المشترك : إذا كان هناك ايون في المذيب هو نفس احد ايونات المذاب عندها يتجه التفاعل نحو اليسار أي تقل الذوبانية مقارنة مع مذيب نقي لا يحتوي على الايون المشترك.

5 - pH value :The concentration of hydrogen ion and hydroxide ions affect the acidity of the solution and hence the solubility of sparingly soluble solute.

قيمة الدالة الحامضية : تؤثر هذه القيمة في تركيز ايونات الهيدروجين و الهيدروكسيد و حامضية المحلول وبالتالي ذوبانية الأملاح الشحيحة الذوبان.