Chemical equilibrium(التوازن الكيميائى)

Chemical Reactions Divided into:

تقسم التفاعلات الكيميائية الى :-

1- Irreversible Reactions:

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.

1- التفاعلات اللاعكسية : هي التفاعلات التي تجري في اتجاه واحد ويحدث فيها استهلاك تام لتراكيز المواد المتفاعلة لتحويلها الى نواتج . ويمكن تمثيلها بسهم واحد كما في معادلة التفاعل الآتية :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

2- Reversible Reactions:

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.

2- التفاعلات العكسية : هي التفاعلات التي تجري في اتجاهين ولا يحدث فيها استهلاك تام لتراكيز المواد المتفاعلة لتحويلها الى نواتج . ويمكن تمثيلها بسهمين كما في معادلة التفاعل الآتية :

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

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 بتراكيز المتفاعلات والنواتج في تفاعل ما مع بعضها بأسلوب عددي يسمى ثابت الاتزان .

Most of the reactions theoretically regarded as reveres reactions .

من الناحية النظرية تعتبر اغلب التفاعلات من التفاعلات العكسية .

Let's take this simple reaction;

لنأخذ التفاعل الآتي :- التفاعل يتجه الى الامام (المتفاعل اكثر من الناتج) K>>1

التفاعل يتجه الى الخلف (الناتج اكثر من المتفاعل) K<<1

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$V_1 = k_1 . C_A . C_B \qquad V_2 = k_2 . C_C . C_D$$

V_1 = Rate of forward reaction	V_1= سرعة التفاعل الامامي
V_2 = Rate of backward reaction	V_2= سرعة التفاعل الخلفي
K_1 = Rate Constant of forward reaction	K_1= ثابت سرعة التفاعل الامامي
K_2 = 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 A,B,C,D

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 فأن تراكيز كل من (ج ، د) تبدأ في زيادة وهذا يؤدي الى زيادة في سرعة التفاعل العكسي (الخلفي) لحين الوصول الى حالة التوازن والتي تتساوى فيها سرعتي كل من التفاعل الامامي والخلفي وكما موضح من العلاقة الآتية :-

at Equilibrium; $V_1 = V_2$ ==➔ $k_1 . C_A . C_B = k_2 . C_C . C_D$

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 في الاتجاهين وبالتالي لا ينتهي التفاعل وعلى الرغم من انه يبدو وكأن التفاعل متوقف الا ان التفاعل مستمر في الاتجاهين .

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

$$K = k_1 / k_2$$

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

Kinds of chemical equilibrium أنواع الاتزان الكيميائي

1- *Homogeneous system*

This system occur in one phase of reactants and products .

١- **النظام المتجانس** : هو النظام الذي تكون فيه المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في طور واحد .

$$H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftharpoons 2HI\ (g)$$

$$PCl_5\ (g) \rightleftharpoons PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$$

2- *Heterogeneous system :*

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

٢- **النظام الغير متجانس** : هو النظام الذي تكون فيه المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في أكثر من طور واحد.

(Where aq= aqueous)

$$CaO\ (s) + CO_2\ (g) \rightleftharpoons CaCO_3\ (s)$$

$$AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Mass action law

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 reactants or products is called mass action effect , in the reverse reaction in their generalized equation .

قانون فعل الكتلة : ويسمى ايضا بالقانون العام للتوازن الكيميائي . فعند اضافة أي كمية من أحد المساهمين (المشاركين) في التفاعل (المتفاعلات او النواتج) يؤدي الى انحراف بالاتزان ويسمى هذا بتأثير فعل الكتلة . كما في المعادلة العامة لتفاعل عكسي :

$$mM + nN \rightleftharpoons pP + qQ$$

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

الاحرف الكبيرة تشير الى صيغ المواد الكيميائية المشاركة بالتفاعل . اما الاحرف الصغيرة فتشير الى الارقام (عدد المولات) 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).

تعبر الأقواس عن التراكيز المولارية للأملاح الذائبة او الضغط الجزئي بوحدات ضغط جوي . ان قيمة ثابت الاتزان تعتمد على درجة الحرارة . يرفع كل من تركيز الى أس يساوي(عدد المولات) الرقم المصاحب لصيغة الأصناف في المعادلة المتوازنة . حاصل قسمة ناتج ضرب فعالية النواتج على حاصل ضرب فعالية المتفاعلات تساوي قيمة ثابت الاتزان .

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K = \frac{aC^c aD^d}{aA^a aB^b} \quad , \quad Kc = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

a = c . f a = activity **a = الفعالية**

c = molar concentration **c =التركيز المولاري**

f = activity factor **f = 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 بدلا من الفعالية ، اما في حالة التفاعلات الغازية فيستخدم الضغط الجزئي بدلا من الفعالية .

$$K_p = \frac{PC^c . PD^d}{PA^a . PB^b}$$

Partial pressures of P_A^a , P_B^b P_C^C , P_D^d (ضغوط جزئية)

Kc or Kp is constant at certain temperature.(ثوابت عند درجة حرارية معينة)

Lechateliers Prenciple

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 , amont of solvent etc…

قاعدة ليشاتليه : عندما يكون النظام في حالة توازن فأن تسليط جهد بتغيير في عوامل الاتزان كدرجة الحرارة او ضغط او تركيز او كمية المذيب يوجه نظام التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من تأثير هذا الجهد .

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

Factors affecting the reaction equilibrium

العوامل المؤثرة في اتزان التفاعل

1- Temperature

Reaction are two types ;- التفاعل نوعين

Exothemic (باعث للحرارة)(يسار، امامي ، متفاعلات) ΔH=(-) negative

Endothermic (ماص للحرارة)(يمين ، خلفي ، نواتج) ΔH=(+) positive

For example;

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \quad \Delta H = -92\ KJ$$

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

١ ـ درجة الحرارة ؛ هذا التفاعل باعث للحرارة ويتوجه التفاعل نحو اليسار بزيادة درجة الحرارة ومع نقصانها يتجه التفاعل نحو اليمين ويزداد تركيز الميثانول وتزداد قيمة الاتزان. **أي** (التركيز يقل مع ارتفاع درجة الحرارة ،علاقة عكسية)(زيادة التركيز يزيد من قيمة ثابت الاتزان ، علاقة طردية) .

2- 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.

٢ ـ الضغط : زيادة الضغط يؤدي الى تقليل الحجم ومن ثم يوجه التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من العدد الكلي للجزيئات . اي ان الضغط له تأثير كبير على قيمة ثابت التوازن في التفاعل الطور الغازي ، ستؤدي زيادة الضغط الى تقليل الحجم ويتجه التفاعل باتجاه الذي يتسبب في تقليل النظام للعدد الكلي للجزيئات .

$$2N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

3- Concentration

The K value depended on concentration of reactions and products .

٣- **التركيز :** تعتمد قيمة ثابت الاتزان على تراكيز المتفاعلات والنواتج .

Using le Chatliers principle one can predict the direction of the reaction.

باستخدام مبدأ ليه شاتليه ، يمكن للمرء بالتنبأ باتجاه التفاعل .

$$3I^- + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons I^-_3 + 2Fe^{2+}$$

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.

اذا تم تغيير تركيز احد المواد المساهمة في التفاعل (لان قيمة ثابت الاتزان تعتمد على تراكيز المتفاعلات والنواتج) فسيقوم النظام بالبحث عن التوازن ، وكما في التفاعل اعلاه فأن اضافة ايون الحديدوز للمحلول سيتم توجيه التفاعل الى اليسار .

4- Catalysts

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

٤- **العوامل المساعدة** : ان العوامل المساعدة تسرع التفاعلات وتقلل من الزمن اللازم للوصول الى الاتزان لكنها لا تغير في التركيز اوقيمة ثابت الاتزان (يعني علاقة عكسية بين سرعة التفاعل مع الزمن)

5- Amount of solvent

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

٥- **كمية المذيب** :عندما يزداد حجم المذيب ، يتم توجيه التفاعل الى الاتجاه الذي يكون فيه عدد الجزيئات اكبر .

Types of chemical equilibrium constants;

 # Solubility product constant (K_{sp})(ثابت حاصل الاذابة)

#Ion – product constant of water (K_w)(ثابت التآين المائي)

 # Dissociation constant of weak acid or base (K_a) or (K_b)(ثابت تفكك الحوامض والقواعد الضعيفة

 # Oxidation / reduction constant (K_{redox})

 # Complex ion formation constant (β_n)

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 (قابلية الذوبان):

بأنها اختفاء الذرات او الجزيئات او الايونات المذاب في ذرات او جزيئات المذيب . او هو مقدار المذاب الذي يذوب في حجم معين من المذيب عند درجة حرارة معينة . يعتمد الذوبان على نوع المذيب ونوع المذاب . جميع المواد لديها قابلية معينة للذوبان وحتى المواد غير القابلة للذوبان تعني ان كمية المادة المذابة قليلة جدا (شحيحة الذوبان) . الماء هو المذيب السحري ويمكنه ان يذوب المذاب(الاملاح) وكذلك الاحماض والقواعد ، كما ان المواد العضوية تتطلب مذيبات عضوية لأذابتها.

Solubility product principle

مبدأ حاصل الاذابة

When 0.1M of NaCl solution is mixed with 0.1M of $AgNO_3$ 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.

عند مزج محلولين لنترات الفضة وكلوريد الصوديوم (نفس التركيز) يتكون راسب ابيض من كلوريد الفضة والذي يكون في حالة توازن مع ايوني الفضة والكلور في المحلول . هذا المحلول يسمى بالمحلول المشبع براسب كلوريد الفضة .

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow \text{ precipitate (in solution)}$$

In this saturated solution the multiplication yield of [Ag] and [Cl] is constant at certain temperature. This constant value is called solubility product constant (K_{sp}) (or the solubility product).

Therefore solubility product of sparingly soluble salt is the multiplication yield of molar concentration of the ions in the solution to the power equals the number of ions moles in the chemical equilibrium equation for the saturated solution.

في المحلول المشبع فان قيمة حاصل الاذابة تساوي حاصل تراكيز الايونات المتفاعلة مرفوعة الى أس يساوي عدد مولات الايونات في المعادلة المتوازنة عند درجة حرارة معينة .

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 .

ان تركيز الايونات قد يغير الا ان حاصل ضرب تراكيز هذه الايونات لا تتغير اي قيمة ثابتة ما دام الراسب موجود ودرجة الحرارة ثابتة.

Consider the general equation for a chemical equilibrium of sparingly soluble salt (A_aB_b) ;-

$$A_aB_b \rightleftharpoons aA^{b+} + bB^{a-}$$

$$Ksp\ (A_aB_b) = [A^{b+}]^a[B^{a-}]^b$$

1- When $[A]^a[B]^b \geq$ ksp precipitation occur (يتكون راسب)

2- When $[A]^a[B]^b <$ ksp precipitation not occur (لا يتكون راسب)

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 .

الذوبانية من العوامل المهمة بالتحليل الوزني لذلك يتطلب مواد نقية لتكوين رواسب نقية . لذلك يجب غسل الراسب المتكون للتخلص من الشوائب للحصول 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.

١ - **طبيعة الراسب:-** اذا كان التجاذب بين جزيئات المذيب وايونات المذاب اكبر منها بين ايونات المذاب في البلورة فان الملح سوف يذوب .

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)

٢- **طبيعة المذيب:-** هناك عاملان مهمان في خواص المذيب لها تأثير على الذوبانية وهما القطبية وثابت العزل . اذا كانت القطبية عالية فأن التجاذب بين ايونات المذاب وجزيئات المذيب وبالتالي تزداد الذوبانية . التجاذب على سطح البلورة يقل مع زيادة ثابت العزل للمذيب .الماء يمتلك اعلى قطبية وقيمة ثابت عزل عالية لذلك فهو مذيب جيد لجميع الاملاح الايونية اللاعضوية تقريبا . المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم ، الكحولات هي مذيبات جيدة للأملاح العضوية (المركبات الغير قطبية) .

3 - Temperature :

Higher temperature means higher solubility ; in water this solubility process in endothermic .

٣- **درجة الحرارة :** زيادة درجة الحرارة تزيد من الذوبانية ، ان عملية الاذابة في الماء هي 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.

٤- **تأثير الايون المشترك** : اذا كان هناك ايون في المذيب هو نفس احد ايونات المذاب عندها يتجه التفاعل نحو اليسار اي 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.

٥- **قيمة الدالة الحامضية** : ان تراكيز ايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيد لها تأثير في حامضية المحلول (اي قيمة الدالة الحامضية) وبالتالي على ذوبانية الاملاح الشحيحة الذوبان .