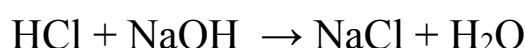


Chemical equilibrium***Chemical reactions divided into*****1- Irreversible reaction:**

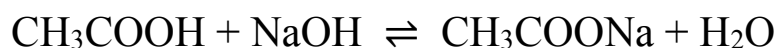
A chemical reaction in which entire amount of the reactants is converted into products, it can be started from the reactant side only (i.e. only, the forward reaction takes place) and represented by a normal arrow (\rightarrow) so that the reactants are completely consumed in the reaction, such as:



هي التفاعلات التي يحدث فيها استهلاك تام لتركيز المواد المتفاعلة وتحويلها الى نواتج وتجري في اتجاه واحد ويمكن تمثيلها بسهم واحد في معادلة التفاعل يبدأ من المواد المتفاعلة كما في المثال اعلاه.

2- Reversible reaction:

Is a reaction where the reactants form products, which react together to give the reactants back, it can be started from either side (i.e. the forward and backward reactions are in equilibrium) and represented by an equilibrium arrow (\rightleftharpoons) so that the reaction is never complete, such as:

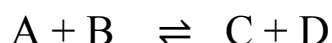


هي التفاعلات التي لا يحدث فيها استهلاك تام لتركيز المواد المتفاعلة حيث ان نواتج التفاعل تتفاعل مع بعضها لتكون المتفاعلات مرة اخرى. هذه التفاعلات تجري في اتجاهين ويمكن تمثيلها بسهم التوازن في معادلة التفاعل كما في المثال اعلاه.

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 الكيميائي تمضي بسرعة إلى حالة التوازن الكيميائي حيث تتواجد المتفاعلات والنواتج بنسب ثابتة. المعرفة بهذه النسب يسمح للكيميائيين القرار فيما إذا كان التفاعل مناسب للتحليل الكيميائي أم لا. يعبر عن الاتزان الكيميائي بمعادلات جبرية تتعلق بتركيزات المتفاعلات أو النواتج في تفاعل ما بوسائل كمية عددية تسمى ثابت الاتزان.

Theoretically, most of the reactions regarded as reversible reactions as shown in this simple reaction:



$$V_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad V_2 = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$$

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

At start, the 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 in the rate constant of backward reaction, until reached the equilibrium, where the rate of both reactions become equals.

في البداية تكون سرعة التفاعل العكسي (الخلفي) مساوية للصفر، وعند حدوث التفاعل فان تركيز النواتج سيبدأ بالزيادة وهذا يؤدي الى زيادة في سرعة التفاعل العكسي (الخلفي) لحين الوصول الى حالة التوازن حيث تتساوى فيها سرعة كلا التفاعلين الامامي والخلفي (العكسي)، كما موضح في العلاقة الاتية:

at equilibrium: $V_1 = V_2 \Rightarrow k_1 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$

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

Such a state is known as equilibrium since there are no net changes in the concentrations of the reactant(s) and product(s). Although it looks like the reaction is stopped but it is continuous in both sides.

هذه الحالة تعرف بالتوازن طالما انه لا يوجد تغير في تراكيز المتفاعلات والنواتج. على الرغم من انه يبدو ان التفاعل متوقف الا انه مستمر في كلا الاتجاهين.

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

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}, \text{ where } [] \text{ represent molar concentration.}$$

Kinds of chemical system:

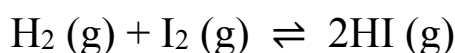
أنواع الأنظمة الكيميائية

1- Homogeneous system

النظام المتجانس

Is a system in which all substances (reactants and products) are found in the same phase.

هو النظام الذي تكون فيه جميع المكونات (متفاعلات ونواتج) في طور واحد. مثال على ذلك:

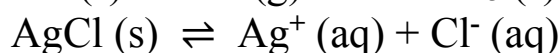
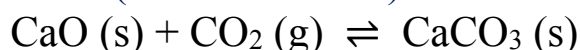


2- Heterogeneous system

النظام الغير متجانس

Is a system in which all substances (reactants and products) are found in two or more phases. The phases may be any combination of solid, liquid, or gas phases, and solutions.

هو النظام الذي تكون فيه المتفاعلات والنواتج في اكثر من طور واحد (سائل، صلب، أو غاز).



Where aq = aqueous (مائي)

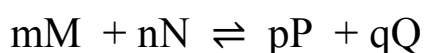
Mass action law

قانون فعل الكتلة

An equilibrium shift brought about by changing the amount of one of the participating reactants or products is called a mass-action effect, this law also called as the general law of chemical equilibrium.

يُطلق على التوازن الناتج عن تغيير كمية أحد المواد المتفاعلة أو المنتجات المشاركة تأثير الكتلة

The general equation of the chemical equilibrium is:



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

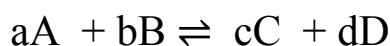
اضافة اي كمية من احد المشاركين سواء المتفاعلات او النواتج يؤدي الى انحراف بالاتزان وهذا ما يدعى بتأثير فعل الكتلة. في المعادلة العامة للتفاعل الكيميائي تشير الحروف الكبيرة الى الصيغة الكيميائية للاصناف المشاركة اما الحروف الصغيرة فتشير الى الارقام المطلوبة لموازنة المعادلة (اي عدد المولات).

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. 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).

تعتبر الاقواس عن التراكيز المولارية للمذابات الذائبة او الضغط الجزئي بوحدات (جو). كل تركيز في القانون يرفع الى اس يساوي الرقم المصاحب لصيغة الصنف في المعادلة الموزونة. حاصل قسمة ناتج ضرب فعالية النواتج الى حاصل ضرب فعالية المتفاعلات يساوي ثابت يعرف بثابت الاتزان. يعتمد ثابت الاتزان على درجة الحرارة.



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

Where: a: activity الفعالية

$a = C \cdot f$ C: molar concentration, f: activity factor

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

ان قيمة معامل الفعالية في المحاليل المخففة تقترب من الواحد لذلك نستخدم التركيز المولاري بدلا من الفعالية، اما في حالة الغازات فنستخدم الضغط الجزئي بدلا من الفعالية.

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

Where P: partial pressure.

Note:

Kc or Kp are constant at certain temperature.

Le Châtelier's principle

قاعدة لي شاتليه

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. **Le Châtelier's principle** states that the position of an equilibrium always shifts in such a direction as to relieve a stress that is applied to the system.

عندما يكون النظام في حالة توازن، فإن أي تغيير في قيم عوامل التوازن سيؤدي إلى انحراف في النظام في طريقة لتقليل تأثير هذا التغيير. وهذه العوامل هي درجة الحرارة، الضغط، التركيز، كمية المذيب، إلخ. ينص مبدأ لي شاتليه أن موقع التوازن دائماً يوجه نظام التفاعل في الاتجاه الذي يقلل تأثير هذا الجهد.

Factors affecting the reaction equilibrium

العوامل المؤثرة في اتزان التفاعل

1- Temperature

درجة الحرارة

Reactions are of two types:

Exothermic reaction: $\Delta H = (-)$ negative

تفاعل باعث للحرارة

Endothermic reaction: $\Delta H = (+)$ positive

تفاعل ما ص للحرارة

For example:



This reaction is exothermic (to the right) and of course endothermic (to the left), 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 وكذلك تزداد قيمة ثابت الاتزان عند انخفاض درجة الحرارة.

2- Pressure

الضغط

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

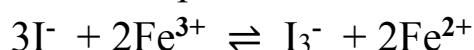


في هذا التفاعل زيادة الضغط تؤدي الى توجيه التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من العدد الكلي للجزيئات.

3- Concentration

التركيز

K value depended on concentration of reactants and products. Using Le Châtelier's 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. باستخدام مبدأ لي شاتليه يمكن التنبؤ باتجاه التفاعل ففي التفاعل اعلاه اضافة ايون الحديدوز سيوجه التفاعل نحو اليسار.

4- Catalysts

العوامل المساعدة

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

العوامل المساعدة تسرع التفاعلات وتقلل من الزمن اللازم للوصول الى الاتزان لكنها لا تغير التراكيز او ثابت الاتزان.

5- Amount of solvents

كمية المذيب

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

زيادة كمية المذيب توجه التفاعل باتجاه الجانب الذي فيه 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 have a certain solubility and even insoluble materials means that the dissolved amount is very little. Water is the magic solvent and can dissolve salts, acids and bases, while other organic materials require organic solvents.

تعرف الذوبانية على انها اختفاء اجزاء المذاب بين اجزاء المذيب. وتمثل الذوبانية كمية المادة التي تذوب في حجم معين من المذيب عند درجة حرارة معينة وتعتمد على نوع المذاب والمذيب. جميع المواد لها ذوبانية معينة وحتى المواد غير الذائبة فان كمية الذائب منها قليل جدا. يعتبر الماء المذيب السحري للاملاح، الحوامض والقواعد بينما المواد العضوية تحتاج الى مذيبات عضوية.

Solubility product principle**مبدأ حاصل الاذابة**

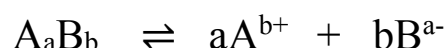
When 0.1M of NaCl solution is mixed with 0.1M of AgNO₃ solution, AgCl white precipitate is formed and it will be in equilibrium with Ag⁺ and Cl⁻ ions in the solution. This solution is called saturated with AgCl precipitate.



راسب (in solution) 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 محلولي نترات الفضة وكلوريد الصوديوم سيتكون راسب ابيض من كلوريد الفضة والذي سيكون في حالة توازن مع ايوني الفضة والكلور في محلول مشبع بالراسب. في هذا المحلول المشبع، قيمة حاصل الاذابة تساوي حاصل ضرب تراكيز الايونات المتفاعلة مرفوعة الى اس يساوي عدد مولات الايون في المعادلة الموزونة وعند درجة حرارة معينة. ان تركيز الايونات قد يتغير الا ان حاصل ضرب تراكيز هذه الايونات لا يتغير اي انه قيمة ثابتة طالما ان 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 its ions in the solution raise to the power of the number of ions in the chemical equilibrium equation for the saturated solution .

From the above equation, one can see that the concentration of ions may be changed but multiplication yield of these ions is unchanged (constant) if the precipitate of the salt is present and the temperature is constant. In general:

❖ $[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b \geq K_{sp} \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow$ precipitation occur يتكون راسب

❖ $[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b < K_{sp} \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow$ precipitation not occur لا يتكون راسب

Factors affecting the solubility of precipitates

العوامل المؤثرة في ذوبانية الرواسب

Solubility is an 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 ان يكون الراسب نقي ولهذا تبرز الحاجة الى غسل النموذج للتخلص من الشوائب والحصول على راسب نقي.

Factors affecting the solubility of precipitate are:

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: اذا كان التجاذب بين ايونات المذاب اكبر من التجاذب بين ايونات المذاب وجزيئات المذيب فان الملح سيكون 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 صفتان مهمتان للمذيب وهما القطبية وثابت العزل. اذا كانت القطبية عالية فان التجاذب بين ايونات المذاب وجزيئات المذيب سيكون كبير وبالتالي ذوبانية اكثر، اما بانسبة لثابت العزل فكلما ازداد فان التجاذب عند سطح البلورة سيقبل. الماء كمذيب ذو قطبية عالية وقيمة ثابت عزل عالية فهو يعتبر من افضل المذيبات للمركبات الايونية في حين تعتبر المذيبات العضوية هي الانسب لاذابة المركبات الغير قطبية.

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

درجة الحرارة: زيادتها تزيد من الذوبانية كما 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 contains these common ions. The solubility of the salts decreases compared with pure solvents. Other uncommon ions increase the solubility.

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

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

قيمة الدالة الحامضية: تركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد يؤثران على حامضية المحلول وبالتالي على ذوبانية الاملاح الشحيحة الذوبان.

[Type here]