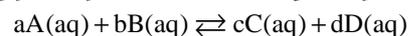


التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

I - تذكير بخارج التفاعل Q_r

1 - تعبير خارج التفاعل

نعتبر مجموعة كيميائية عند درجة حرارة T تخضع لتحول كيميائي نعبّر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية :



نعبّر عن خارج التفاعل المقرون بمعادلة التفاعل بالعلاقة التالية :

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

نعبّر عن التركيز $[X]$ ب mol / ℓ .

ملحوظة : لا تدخل النواع الكيميائية الصلبة والمذيب في تعبير خارج التفاعل .
عندما تكون المجموعة في توازن كيميائي يأخذ خارج التفاعل Q_r قيمة غير متعلقة بالتركيب البدئي للخليط ، قيمة ثابتة التوازن K

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

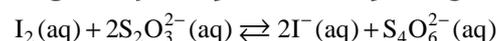
2 - قيمة خارج التفاعل عند التوازن .

تمرين تطبيقي 1

لدينا محلول مائي حجمه V يحتوي على ثنائي اليود $I_2(aq)$ وأيونات اليودور $I^- (aq)$ وأيونات ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ وأيونات

رباعي ثيونات $S_4O_6^{2-}(aq)$.

يمكن أن تكون هذه المجموعة مقرا لتفاعل كيميائي معادلته هي :



التراكيز البدئية للأنواع الكيميائية الموجودة في هذه المجموعة :

$$[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,30 \text{ mol} / \ell \quad [I_2]_0 = 0,20 \text{ mol} / \ell$$

$$[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,020 \text{ mol} / \ell \quad [I^-]_0 = 0,50 \text{ mol} / \ell$$

1 - أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بالمعادلة التفاعل الكيميائي .

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2} \quad \text{حسب التعريف ، نكتب خارج التفاعل :}$$

2 - أحسب قيمته

* في الحالة البدئية :

$$Q_r = \frac{[I^-]_0^2 [S_4O_6^{2-}]_0}{[I_2]_0 [S_2O_3^{2-}]_0^2} = \frac{(0,5)^2 \cdot 0,02}{0,2 \cdot (0,3)^2} = 0,28$$

* عند اللحظة t حيث $[I_2]_t = 0,15 \text{ mol} / \ell$

الجدول الوصفي لتطور التقدم لهذا التفاعل والذي يعتبر تفاعل اكسدة - اختزال :

معادلة التفاعل الكيميائي		$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
الحالة	التقدم	التراكيز المولية الفعلية			
بداية التفاعل	0	0,20	0,30	0,50	0,02
خلال التفاعل	$\frac{x}{V}$	$0,20 - \frac{x}{V}$	$0,30 - \frac{2x}{V}$	$0,50 + \frac{2x}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$

قيمة خارج التفاعل عند اللحظة t حيث $[I_2]_t = 0,15 \text{ mol} / \ell$ هي :

$$Q_{r,t} = \frac{\left(0,50 + \frac{2x}{V}\right)^2 \left(0,02 + \frac{x}{V}\right)}{\left(0,20 - \frac{x}{V}\right) \cdot \left(0,30 - \frac{2x}{V}\right)^2}$$

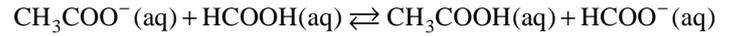
$$[I_2]_t = 0,20 - \frac{x}{V} = 0,15 \text{ mol} / \ell \Rightarrow \frac{x}{V} = 0,05 \text{ mol} \text{ لدينا } t$$

$$Q_{r,t} = 4,2 \text{ نستنتج}$$

II - توقع تطور تحول كيميائي

تمرين تطبيقي : تحديد منحى تطور مجموعة

تتفاعل المزدوجتان $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ و $\text{HCOOH}(\text{aq}) / \text{HCOO}^-(\text{aq})$ في الماء حسب المعادلة الكيميائية التالية :



$$K_{A1}(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{A2}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذا المعادلة الكيميائية عند 25°C هي $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10$

نمزج في ثلاث كؤوس A و B و C محلول حمض الإيثانويك ومحلول إيثانوات الصوديوم ومحلول حمض الميثانويك ومحلول ميثانوات الصوديوم لها التركيز نفسه $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} / \ell$ وذلك حسب الحجم المبينة في الجدول التالي :

C	B	A	الكأس	
1,0	5,0	10,0	$V_1(\text{ml})$	محلول حمض الميثانويك
1,0	10,0	10,0	$V_2(\text{ml})$	محلول ميثانوات الصوديوم
10,0	20,0	10,0	$V_3(\text{ml})$	محلول حمض الإيثانويك
1,0	1,0	10,0	$V_4(\text{ml})$	محلول لإيثانوات الصوديوم
3,8	3,7	4,2	pH الخليط عند التوازن	
1	2	1	$\frac{[\text{HCOO}^-]_i}{[\text{HCOOH}]_i}$	
0,1	0,05	1	$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i}$	
10	40	1	$Q_{r,i}$	
1	0,8	2,5	$\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}$	
0,1	0,08	0,25	$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$	
10	10	10	$Q_{r,\text{eq}}$	

استنمار :

1 - أحسب في الحالة البدئية قيمتي النسبتين $\frac{[\text{HCOO}^-]_i}{[\text{HCOOH}]_i}$ و $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i}$ واستنتج قيم $Q_{r,i}$.

نعتبر أن حجم الخليط بالنسبة لكل مجموعة هو : $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

لدينا التركيز البدئي للأنواع الكيميائية في كل مجموعة هو :

$$[\text{HCOOH}]_i = \frac{C.V_1}{V}, [\text{HCOO}^-]_i = \frac{C.V_2}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{C.V_3}{V}, [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = \frac{C.V_4}{V}$$

$$\frac{[\text{HCOO}^-]_i}{[\text{HCOOH}]_i} = \frac{V_2}{V_1}, \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i} = \frac{V_4}{V_3}$$

نستنتج قيمة $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \cdot [\text{HCOO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i [\text{HCOOH}]_i} = \frac{V_3}{V_4} \cdot \frac{V_2}{V_1}$$

النتائج : أنظر الجدول

$$2 - \text{عبر ، عند التوازن ، عن النسبتين } \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} \text{ و } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و K_A . أحسب هاتين النسبتين

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} \right) \Rightarrow \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}$$

بالنسبة للمزدوجة $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ لدينا أن

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \right) \Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}$$

3 - استنتج قيمة خارج التفاعل في الحالة النهائية .

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10$$

4 - ماذا يمكن أن نستنتج من مقارنة قيمة $Q_{r,i}$ مع ثابتة التوازن K بخصوص تطور المجموعة ؟

تمكن مقارنة خارج التفاعل $Q_{r,i}$ مع ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة التفاعل الكيميائي من توقع منحنى التطور التلقائي للمجموعة في كل خليط .

في الكأس A : $Q_{r,i} = 1 < K$

لدينا $\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} > \frac{[\text{HCOO}^-]_i}{[\text{HCOOH}]_i}$ أي أن النسبة $\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$ تتزايد .

لدينا كذلك $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} < \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i}$ أي تتناقص النسبة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ وبالتالي فالتفاعل يحدث في منحنى تكون

أيونات الميثانوات وحمض الإيثانويك .

أي أن المجموعة في الكأس A تطورت في المنحنى المباشر للمعادلة .

في الكأس B : $Q_{r,i} = 40 > K$

لدينا حسب الجدول أن $\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} < \frac{[\text{HCOO}^-]_i}{[\text{HCOOH}]_i}$ أي أن النسبة $\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$ تتناقص

لدينا كذلك $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} > \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i}$ أي تتزايد النسبة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ وبالتالي فالتفاعل

يحدث في منحنى تكون حمض الميثانويك وأيونات الإيثانوات أي أن المجموعة B تتكور في المنحنى غير المباشر للمعادلة الكيميائية .

في الكأس C : $Q_{r,i} = 10 = K$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i} \text{ وكذلك } \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{HCOO}^-]_i}{[\text{HCOOH}]_i}$$

لدينا حسب الجدول أن في هذه الحالة لا تتغير تراكيز الأنواع الكيميائية أي أن المجموعة لا تتطور .

خلاصة :

تتطور مجموعة كيميائية وفق المنحى الذي يجعل خارج التفاعل يؤول نحو ثابتة التوازن K .

كيف يمكن تحديد المنحى التلقائي لمجموعة كيميائية ؟

نحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية ونقارنه مع ثابتة التوازن K .

تكون لدينا ثلاث حالات :

- إذا كان $Q_{r,i} < K$ تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل الكيميائي

- إذا كان $Q_{r,i} > K$ تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى غير المباشر .

- إذا كان $Q_{r,i} = K$ تكون المجموعة في توازن كيميائي (ليس هناك تطور)

