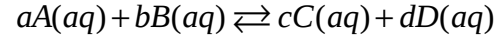


التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

I - تذكير بخارج التفاعل

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 .

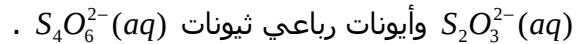
ملحوظة : لا تدخل النواع الكيميائية الصلبة والمذيب في تعبير خارج التفاعل .
عندما تكون المجموعة في توازن كيميائي يأخذ خارج التفاعل Q_r قيمة غير متعلقة بالتركيب البدئي للخليط ، قيمة ثابتة التوازن K

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

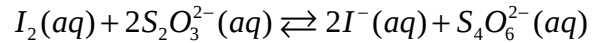
2 - قيمة خارج التفاعل عند التوازن .

تمرين تطبيقي 1

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



يمكن أن تكون هذه المجموعة مقرا لتفاعل كيميائي معادلته هي :



التراكيز البدئية للأنواع الكيميائية الموجودة في هذه المجموعة :

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

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

1 - أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بالمعادلة التفاعل الكيميائي .

حسب التعريف ، نكتب خارج التفاعل :

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2}$$

2 - أحسب قيمته

* في الحالة البدئية :

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

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

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	التركيزات 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 :

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

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

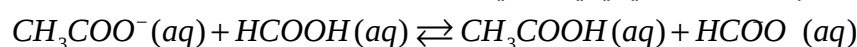
نستنتج $Q_{r,t} = 4,2$

II - توقع تطور مجموعة كيميائية

تمرين تطبيقي : تحديد منحنى تطور مجموعة

تفاعل المزدوجتان $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$ و $HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$ في الماء

حسب المعادلة الكيميائية التالية :



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

$$K_{A2}(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

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	$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	

0,1	0,05	1	$\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$	
10	40	1	$Q_{r,i}$	
1	0,8	2,5	$\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$	
0,1	0,08	0,25	$\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$	
10	10	10	$Q_{r,eq}$	

استثمار :

1 - أحسب في الحالة البدئية قيمتي النسبتين $\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ و $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ واستنتج قيم $Q_{r,i}$.

نعتب 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 :

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

$$[CH_3COOH]_i = \frac{C.V_3}{V}, [CH_3COO^-]_i = \frac{C.V_4}{V}$$

$$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{V_2}{V_1}, \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{V_4}{V_3}$$

نستنتج قيمة $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COOH]_i \cdot [HCOO^-]_i}{[CH_3COO^-]_i \cdot [HCOOH]_i} = \frac{V_3 \cdot V_2}{V_4 \cdot V_1}$$

النتائج : أنظر الجدول

2 - عبر ، عند التوازن ، عن النسبتين $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$ و $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$

بدلالة $[H_3O^+]$ و K_A . أحسب هاتين النسبتين

بالنسبة للمزدوجة $HCOOH / HCOO^-$ لدينا أن

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

$$pH = pK_{A2} + \log \left(\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \right) \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = 10^{pH - pK_{A2}}$$

3 - استنتج قيمة خارج التفاعل في الحالة النهائية .

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COOH]_{eq} \cdot [HCOO^-]_{eq}}{[CH_3COO^-]_{eq} [HCOOH]_{eq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10$$

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 : $Q_{r,i} < K$:

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

لدينا كذلك $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} < \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ أي تتناقص النسبة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ 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 $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} < \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ أي أن النسبة $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ تتناقص

لدينا كذلك $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} > \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ أي تتزايد النسبة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ وبالتالي فالتفاعل

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

في الكأس C $Q_{r,i} = 10 = K$:

لدينا حسب الجدول أن $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} = \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ و كذلك $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$

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

خلاصة :

تطور مجموعة كيميائية وفق المنحنى الذي يجعل خارج التفاعل يؤول نحو ثابتة التوازن

كيف يمكن تحديد المنحنى التلقائي لمجموعة كيميائية ؟

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

تكون لدينا ثلاث حالات :

– إذا كان $Q_{r,i} < K$

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

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