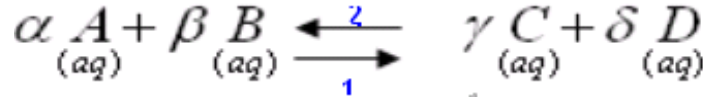


(I) خارج التفاعل وثابتة التوازن:

(1) تعريف

نعتبر التحول الكيميائي، الذي نقرن به المعادلة التالية:



المعاملات الستوكيوميتريّة. α ، β ، γ و δ

خارج هذا التفاعل Q_r تعطيه العلاقة التالية: $Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$ وهو مقدار بدون وحدة .

وعند التوازن ، تبقى تراكيز مختلف الأنواع ثابتة، فيأخذ خارج التفاعل قيمة ثابتة تسمى بثابتة التوازن K .

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^\gamma [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta}$$

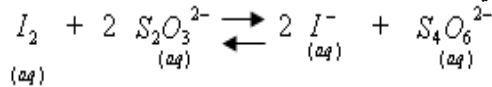
تكتب كما يلي :

ثابتة التوازن K مقدار بدون وحدة ، وهي لا تتعلق سوى بدرجة الحرارة.

(2) تحديد قيمة خارج التفاعل.

(1-2) تمرين تطبيقي:

نعتبر محلولاً مائياً حجمه V ، يحتوي على: ثنائي اليود $I_2(aq)$ وأيونات اليودور $I^- (aq)$ وأيونات ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ وأيونات رباعي ثيونات $S_4O_6^{2-}(aq)$. هذه المجموعة مقر تفاعل كيميائي معادلته :



التركيز البدني لكل من هذه الأنواع الكيميائية في الخليط هو:

$$\begin{aligned} [S_2O_3^{2-}]_0 &= 0,3 \text{ mol/L} , & [I_2]_0 &= 0,2 \text{ mol/L} \\ [S_4O_6^{2-}]_0 &= 0,02 \text{ mol/L} , & [I^-]_0 &= 0,5 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

(أ) أعط خارج هذا التفاعل.

(ب) احسب قيمته .

* في الحالة البدنية.

* في اللحظة t حيث : $[I_2] = 0,15 \text{ mol/L}$

$$Q_{r,o} = \frac{[I^-]_o^2 \times [S_4O_6^{2-}]_o}{[I_2]_o \times [S_2O_3^{2-}]_o^2}$$

$$Q_r = \frac{(0,5)^2 \times (0,02)}{(0,2) \times (0,3)^2} \approx 0,28$$

(ج) من أجل تحديد قيمة خارج التفاعل عند اللحظة t حيث $[I_2] = 0,15 \text{ mol/L}$ نرسم جدول التقدم:

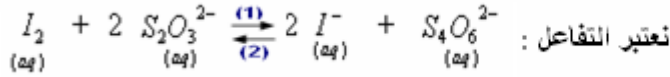
$S_4O_6^{2-} + I^- \rightleftharpoons 2 S_2O_3^{2-} + 2 I_2$ (aq) (aq) (aq) (aq)				معادلة التفاعل	
التراكيز المولية الفعلية				التقدم	الحالة
0,2	0,3	0,5	0,02	0	البدنية

$0,2 - \frac{x}{V}$	$0,3 - 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0,5 + 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$	خلال التحول
---------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------	---------------	-------------

ولدينا عند اللحظة: $[I_2] = 0,2 - \frac{x}{V} = 0,15 \text{ mol / L} \iff \frac{x}{V} = 0,2 - 0,15 = 0,05 \text{ mol / L}$

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2][S_2O_8^{2-}]^2} = \frac{(0,5 + 2 \times 0,05)^2 \cdot (0,02 + 0,05)}{(0,2 - 0,05) \cdot (0,3 - 2 \times 0,05)^2} = \frac{0,6^2 \cdot 0,07}{0,15 \cdot 0,2^2} = 4,2$$

(II) معيار التطور التلقائي لمجموعة



(1) تعميم

بصفة عامة تتطور مجموعة كيميائية وفق المنحى الذي يجعل خارج التفاعل يؤول نحو ثابتة التوازن K . (أي المجموعة تتطور ما دامت $Q_r \neq K$).

< في كل لحظة، يمكننا تحديد قيمة خارج التفاعل المقرون بتحول كيميائي معين.
< و لتحديد المنحى التلقائي لتطور المجموعة الكيميائية، نقارن هذه القيمة مع ثابتة التوازن K .

وهناك ثلاث حالات ممكنة:

$Q_r = K$: المجموعة تكون في حالة توازن ولا تخضع لأي تطور.

$Q_r < K$: تتطور المجموعة في المنحى الذي يؤدي إلى تزايد قيمة Q_r أي تزايد البسط $[D]^\delta \cdot [C]^\gamma$ ويتناقص المقام

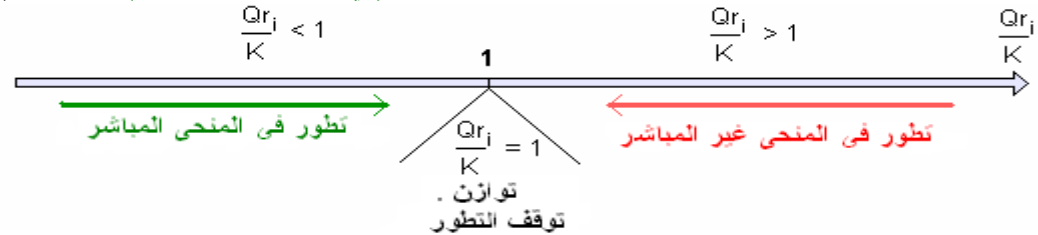
$[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ إلى أن يصبح الخارج مساويا لـ $Q_r = K$.

وهو ما يوافق منحى تكون النواتج C و D . المجموعة تتطور (في المنحى المباشر) أي المنحى (1).

$Q_r > K$: تتطور المجموعة في المنحى الذي يؤدي إلى تناقص قيمة Q_r أي تناقص البسط $[D]^\delta \cdot [C]^\gamma$ وتزايد المقام

$[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ إلى أن يصبح الخارج مساويا لـ $Q_r = K$.

وهو ما يوافق منحى تكون المتفاعلات A و B المجموعة تتطور (في المنحى غير المباشر) أي المنحى (2).



ملحوظة: عندما تكون ثابتة التوازن k أكبر من 10^4 يكون التفاعل كلياً. في هذه الحالة يستعمل سهم منفرد في معادلة التفاعل.

(2) تطبيق: التفاعل حمض - قاعدة

ننجز الخليط التالي:

- $v_1 = 10 \text{ mL}$ من محلول مائي لحمض الإيثانويك ، تركيزه: $c_1 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$

- $v_2 = 5 \text{ mL}$ من محلول للأمونياك ، تركيزه: $c_2 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$

- $v_3 = 5 \text{ mL}$ من محلول مائي لإيثانوات الصوديوم ، تركيزه: $c_3 = 10^{-1} \text{ mol / L}$

- $v_4 = 10 \text{ mL}$ من محلول لكلورور الأمونيوم ، تركيزه: $c_4 = 10^{-1} \text{ mol / L}$

(1) أعط تعبير خارج التفاعل الحاصل بين حمض الإيثانويك والأمونياك وحدد قيمته البدئية.

(2) أوجد منحى التطور التلقائي لهذه المجموعة.

نعطي: $pK_{A_1} = 4,8$ بالنسبة للمزدوجة: CH_3COOH / CH_3COO^-

$pK_{A_2} = 9,2$ بالنسبة للمزدوجة: NH_4^+ / NH_3

الإجابة:



$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-]_i \times [NH_4^+]_i}{[CH_3COOH]_i \times [NH_3]_i}$$

مباشرة بعد مزج الخليط لدينا:

$$n_i(CH_3COOH) = c_1 v_1$$

$$n_i(CH_3COO^-) = c_3 v_3$$

$$n_i(NH_3) = c_2 v_2$$

$$n_i(NH_4^+) = c_4 v_4$$

التركيز الموافقة:

$$[CH_3COOH] = \frac{c_1 v_1}{V}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{c_3 v_3}{V}$$

$$[NH_3] = \frac{c_2 v_2}{V}$$

$$[NH_4^+] = \frac{c_4 v_4}{V}$$

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + v_4 \quad \text{مع}$$

$$Q_r = \frac{c_3 v_3 \times c_4 v_4}{c_1 v_1 \times c_2 v_2} = \frac{10^{-1} \times 5.10^{-3} \times 10^{-1} \times 1010^{-3}}{5.10^{-2} \times 10.10^{-3} \times 510^{-2} \times 5.10^{-3}} = 4 \quad \text{إذن:}$$

(2) ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \times [NH_4^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} \times [NH_3]_{\text{éq}}}$$

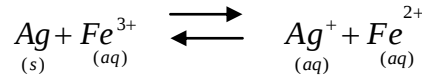
$$K = \frac{[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}} [NH_4^+]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}} [NH_3]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}} \Rightarrow K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9,2-4,8} = 2,5.10^4$$

$$Q_r < K \Leftrightarrow \begin{cases} Q_r = 4 \\ K = 2,5.10^4 \end{cases}$$

في هذه الحالة نلاحظ أن : $K > 10^4$ إذن التفاعل السابق كلي في المنحى المباشر ويعبر عنه بسهم منفرد.

(2) تطبيق 1: التفاعل أكسدة - اختزال

نعتبر التحول الكيميائي الذي نقرن به المعادلة التالية:



ثابتة توازن هذا التفاعل ، عند درجة الحرارة $25^\circ C$ ، هي $K = 3,2$. نمزج بدنيا $10^{-2} mol$ من أيونات الحديد III و $5.10^{-2} mol$ من أيونات الفضة و $2.10^{-2} mol$ من أيونات الحديد II في حجم $V = 500 mL$ من الماء المقطر ، ونغمر في المحلول سلكا من الفضة.

- (1) ما المنحى التلقائي لتتطور هذه المجموعة؟
- (2) أنشيء جدولا وصفيا لتتطور هذه المجموعة .
- (3) حدد قيمة التقدم عند التوازن .
- (4) احسب تراكيز جميع الأنواع المتواجدة في المحلول عند التوازن .

الإجابة:

$$Q_r = \frac{[Ag^+][Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{\frac{5.10^{-2}}{0,5} \times \frac{2.10^{-2}}{0,5}}{\frac{10^{-2}}{0,5}} = \frac{0,1 \times 0,04}{0,02} = 0,2$$

(1) خارج التفاعل: 0,2

إذن : $Q_r < K$ التوازن ينتقل في منحى زيادة خارج التفاعل أي منحى تكون النواتج (المنحى المباشر).

(2)

معادلة التفاعل					الحالات	
$Ag + Fe^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$					التقدم	البدنية
كميات المادة						
n_o	10^{-2}	5.10^{-2}	2.10^{-2}		0	

$n_o - x$	$10^{-2} - x$		$5.10^{-2} + x$	$2.10^{-2} + x$	x	التحول
$n_o - x_{\text{éq}}$	$10^{-2} - x_{\text{éq}}$		$5.10^{-2} + x_{\text{éq}}$	$2.10^{-2} + x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(3) ثابتة التوازن:

$$\frac{(5.10^{-2} + x_{\text{éq}})(2.10^{-2} + x_{\text{éq}})}{10^{-2} - x_{\text{éq}}} = 1,6 \Leftarrow K = \frac{[Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Fe^{2+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}} = \frac{5.10^{-2} + x_{\text{éq}}}{0,5} \times \frac{2.10^{-2} + x_{\text{éq}}}{0,5} = 3,2$$

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015} \quad x_{\text{éq}}^2 + 1,67x_{\text{éq}} - 0,015 = 0 \Leftarrow$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{-1,67 + \sqrt{2,8489}}{2} = 8,93 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(4) تراكيز جميع الأنواع المتواجدة في المحلول عند التوازن:

$$[Fe^{3+}] = \frac{n(Fe^{3+})}{V} = \frac{10^{-2} - x_{\text{éq}}}{0,5} = \frac{10^{-2} - 8,93 \times 10^{-3}}{0,5} = 2,14 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{n(Fe^{2+})}{V} = \frac{2 \times 10^{-2} + x_{\text{éq}}}{0,5} = \frac{2 \times 10^{-2} + 8,93 \times 10^{-3}}{0,5} = 57,86 \times 10^{-3} \approx 5,8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[Ag^+] = \frac{n(Ag^+)}{V} = \frac{5 \times 10^{-2} + x_{\text{éq}}}{0,5} = \frac{5 \times 10^{-2} + 8,93 \times 10^{-3}}{0,5} = 0,11786 \approx 0,12 \text{ mol/l}$$

ملحوظة:

نشير كذلك إلى أنه مادامت نسبة التقدم النهائي لم تبلغ قيمتها الحدية، فإن المجموعة تتطور.

$$\text{نسبة التقدم النهائي: } \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad \text{ولدينا } 0 \leq \tau \leq 1$$

- إذا كان $\tau = 0$ التفاعل لم يحدث.

- إذا كان $\tau = 1$ التفاعل كلي.

- إذا كان $\tau < 0$ التفاعل محدود.

SBIRO Abdelkrim Lycée Agricole Oulad-Taima E-MAIL sbiabdou@yahoo.fr

Pour toute observation contactez moi

المملكة المغربية

الله ولي التوفيق.