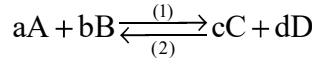


التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

1. خارج التفاعل Qr:

نعتبر معادلة تفاعل غير كلي:



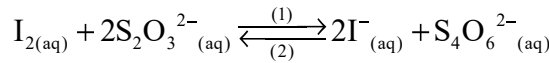
(1) المنحى المباشر و (2) المنحى المعاكس

$$\text{نعرف } Qr = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \text{ خارج التفاعل}$$

عند التوازن تبقى تراكيز الأنواع الكيميائية ثابتة و بالتالي: K=Qr: ثابتة التوازن

تمرين تطبيقي:

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



نعطي التركيز البدئي لهذه الأنواع في الخليط

$$[S_4O_6^{2-}]_0 = 0.02 \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \quad [I^-]_0 = 0.5 \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \quad [S_2O_3^{2-}]_0 = 0.3 \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \quad [I_2]_0 = 0.20 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

- أعط تعبير Qr خارج التفاعل المقرون بهذا لتفاعل.
- أنجز الجدول الوصفي للتفاعل بالاعتماد على التراكيز المولية
- أحسب قيمة Qr:

في الحالة البدئية

في اللحظة t حيث: $[I_2] = 0.15 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

الجواب:

1. تعبير Qr

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

2. الجدول الوصفي:

معادلة التفاعل				الحالات	
$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$				التقدم	البدئية
التراكيز المولية				0	0
0.2	0.3	0.5	0.02	x	التحول
$0.2 - \frac{x}{V}$	$0.3 - 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0.5 + 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0.02 + \frac{x}{V}$		

3.

3.1

$$Qr = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{0.5^2 \times 0.02}{0.2 \times 0.3^2} = 0.28$$

3.2

عند اللحظة t حيث $[I_2] = 0.15 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

$$Qr = \frac{\left[0.5 + 2 \cdot \frac{x}{V}\right]^2 \cdot \left[0.02 + \frac{x}{V}\right]}{\left[0.2 - \frac{x}{V}\right] \cdot \left[0.3 - 2 \cdot \frac{x}{V}\right]^2}$$

$$\frac{x}{V} = 0.2 - [I_2] = 0.2 - 0.15 = 0.05 \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \text{ و منه } [I_2] = 0.2 - \frac{x}{V}$$

$$Q_r = \frac{\left[0.5 + 2 \cdot \frac{x}{V}\right]^2 \cdot \left[0.02 + \frac{x}{V}\right]}{\left[0.2 - \frac{x}{V}\right] \cdot \left[0.3 - 2 \cdot \frac{x}{V}\right]^2} = \frac{0.6^2 \times 0.07}{0.15 \times 0.2^2} = 4.2$$

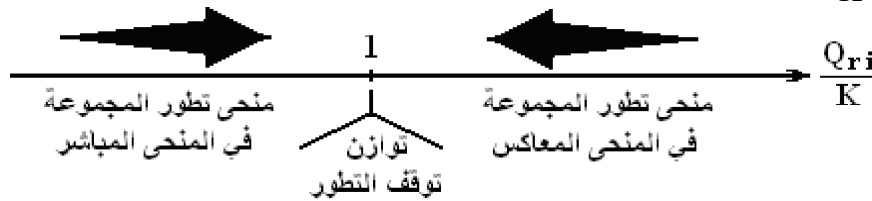
3. التطور التلقائي لمجموعة:

تتطور مجموعة كيميائية وفق المنحى الذي يجعل خارج التفاعل في الحالة البدئية يؤول نحو ثابتة التوازن K

$Q_r < K$ أو $Q_r < 1$ تتطور المجموعة تلقائيا نحو تزايد Q_r أي تزايد تراكيز C و D و تناقص تراكيز A و B و هو يوافق منحى تكون C و D أي المنحى المباشر (1).

$Q_r > K$ أو $Q_r > 1$ تتطور المجموعة تلقائيا نحو تناقص Q_r أي تناقص تراكيز C و D و تزايد تراكيز A و B و هو يوافق منحى تكون A و B أي المنحى المعاكس (2).

$Q_r = K$ أو $Q_r = 1$ لا تخضع المجموعة لأي تطور و تراكيز الأنواع الكيميائية ثابتة.



هام:

عندما تكون ثابتة التوازن K أكبر من 10^4 يكون التفاعل عمليا كليا، في هذه الحالة يستعمل سهم منفرد في المعادلة الحصيلة

تطبيق 1:

ننجز الخليط التالي:

$C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ من محلول مائي لحمض الإيثانويك تركيزه $V_1 = 10 \text{ ml}$

$C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ من محلول للأمونياك تركيزه $V_2 = 5 \text{ ml}$

$C_3 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ من محلول لكلورور الأمونيوم تركيزه $V_3 = 10 \text{ ml}$

$C_4 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ من محلول لإيثانوات الصوديوم تركيزه $V_4 = 5 \text{ ml}$

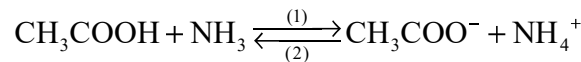
1. أعط تعبير خارج التفاعل الحاصل بين حمض الإيثانويك و الأمونياك، حدد قيمته

2. حدد منحى التطور التلقائي لهذه المجموعة.

نعطي: $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.7$ و $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$

الجواب:

1.



$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3]}$$

بعد مزج المحلولين لدينا:

$$n(\text{NH}_4^+) = C_3 \cdot V_3$$

$$n(\text{NH}_3) = C_2 \cdot V_2$$

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = C_4 \cdot V_4$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_1 \cdot V_1$$

و التراكيز المرافقة:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_3 \cdot V_3}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_4 \cdot V_4}{V}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{C_4 \cdot V_4 \cdot C_3 \cdot V_3}{C_1 \cdot V_1 \cdot C_2 \cdot V_2} = \frac{10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 4$$

2.

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل:

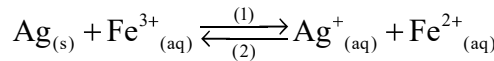
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{K_{A1}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_{A2}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{9.2 - 4.8} = 2.5 \cdot 10^4$$

في هذه الحالة نلاحظ أن $K > 10^4$ و منه فالتفاعل كلي في المنحى المباشر

و $Qr < K$ و $K = 2.5 \cdot 10^4$ و $Qr = 4$ و بالتالي تتطور المجموعة في المنحى المباشر.

تطبيق 2:

نعتبر التحول الكيميائي الذي نقرن به المعادلة التالية:



- ثابتة التوازن، عند درجة الحرارة 25°C ، هي $K = 3.2$. نمزج بدنيا 10^{-2} mol من أيونات الحديد III و $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ من أيونات الفضة و $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ من أيونات الحديد II في حجم $V = 500 \text{ ml}$ من الماء المقطر، نغمر في المحلول سلكا من الفضة
1. في أي منحى تتطور تلقائيا المجموعة
 2. أنشيء الجدول الوصفي لتطور هذه المجموعة
 3. حدد قيمة التقدم عند التوازن
 4. أحسب تراكيز جميع الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول عند التوازن

الجواب:

1.

$$K = 3.2 \text{ لدينا } Qr = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{0.5 \cdot 0.5} = 0.2$$

و $Qr < K$ و منه يتطور التفاعل في المنحى المباشر

2.

معادلة التفاعل					الحالات	
$\text{Ag}_{(s)} + \text{Fe}^{3+}_{(aq)} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$					التقدم	البدينية
كميات المادة						
n_0	10^{-2}		$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0	البدينية
$n_0 - x$	$10^{-2} - x$		$5 \cdot 10^{-2} + x$	$2 \cdot 10^{-2} + x$	x	التحول
$n_0 - x_{\text{eq}}$	$10^{-2} - x_{\text{eq}}$		$5 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}}$	$2 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}}$	x_{eq}	التوازن

3. ثابتة التوازن:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}}}{0.5} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}}}{0.5} = \frac{(5 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}}) \cdot (2 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}})}{10^{-2} - x_{\text{eq}}} = 3.2$$

$$x_{\text{eq}}^2 + 1.67 \cdot x_{\text{eq}} - 0.015 = 0 \text{ و منه}$$

$$\Delta = 1.67^2 + 4 \cdot 0.015 = 2.8489$$

$$x_{\text{eq}} = 8.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol و بالتالي:}$$

4. تراكيز الأنواع الكيميائية:

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{10^{-2} - x_{\text{eq}}}{0.5} = 2.14 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}}}{0.5} = 57.86 \cdot 10^{-3} = 5.786 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} + x_{\text{eq}}}{0.5} = 0.11786 \approx 0.12 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$