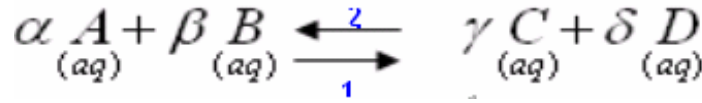


التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

(I) خارج التفاعل وثابتة التوازن:

(1) تعريف

نعتبر التحول الكيميائي، الذي نقرن به المعادلة التالية:



و α ، β ، γ و δ المعاملات الستوكيومترية.

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 .

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

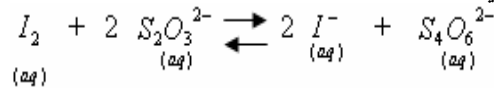
تكتب كما يلي :

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

(2) تحديد قيمة خارج التفاعل.

(1-2) تمرين تطبيقي:

نعتبر محلولاً مانياً 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 : $[I_2] = 0,15 \text{ mol/L}$

$$Q_{r,0} = \frac{[I^-]_0^2 \times [S_4O_6^{2-}]_0}{[I_2]_0 \times [S_2O_3^{2-}]_0^2} : \text{ تعبير خارج التفاعل في الحالة البدنية}$$

$$Q_r = \frac{(0,5)^2 \times (0,02)}{(0,2) \times (0,3)^2} \approx 0,28 : \text{ قيمة خارج التفاعل}$$

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

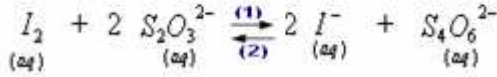
معادلة التفاعل				التقدم	الحالة البدنية
التركيز المولية الفعلية					
$I_2_{(aq)}$	$+ 2 S_2O_3^{2-}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$2 I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$	0	
0,2	0,3		0,5	0,02	

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

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

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

(II) معيار التطور التلقائي لمجموعة



(I) 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.

< ولتحديد 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

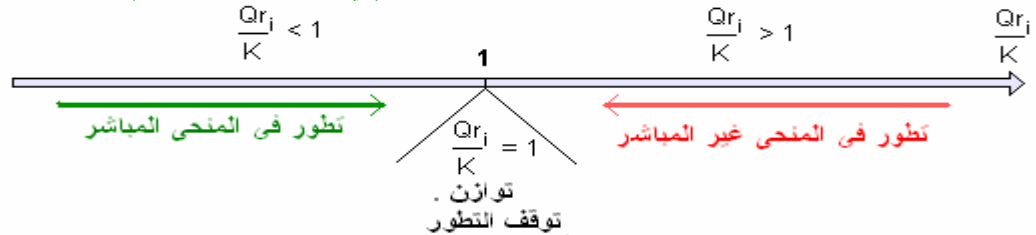
$[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ إلى أن يصبح الخارج مساويا ل: $Q_r = K$.

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 ل: $Q_r = K$.

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 كليا. في هذه الحالة يستعمل سهم منفرد في معادلة التفاعل.

(2) تطبيق 1: 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 : $c_4 = 10^{-1} \text{ mol/L}$.

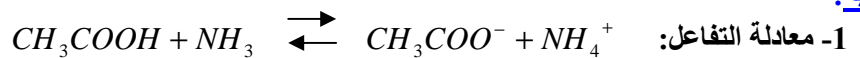
(1) أعط تعبير خارج التفاعل الحاصل بين حمض الإيثانويك والأمونياك وحدد قيمته البدنية.

(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:



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

مباشرة بعد مزج الخليط لدينا:

$$n_i(CH_3COOH) = c_1v_1$$

$$n_i(CH_3COO^-) = c_3v_3$$

$$n_i(NH_3) = c_2v_2$$

$$n_i(NH_4^+) = c_4v_4$$

التراكيز الموافقة:

$$[CH_3COOH] = \frac{c_1v_1}{V}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{c_3v_3}{V}$$

$$[NH_3] = \frac{c_2v_2}{V}$$

$$[NH_4^+] = \frac{c_4v_4}{V}$$

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

$$Q_r = \frac{c_3v_3 \times c_4v_4}{c_1v_1 \times c_2v_2} = \frac{10^{-1} \times 5.10^{-3} \times 10^{-1} \times 1010^{-3}}{5.10^{-2} \times 10.10^{-3} \times 5.10^{-2} \times 5.10^{-3}} = 4 \quad \text{إذن:}$$

(2) ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{\acute{e}q} \times [NH_4^+]_{\acute{e}q}}{[CH_3COOH]_{\acute{e}q} \times [NH_3]_{\acute{e}q}}$$

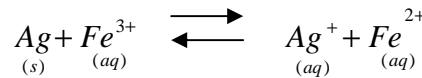
$$K = \frac{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q} [NH_4^+]_{\acute{e}q} [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q} [NH_3]_{\acute{e}q} [H_3O^+]_{\acute{e}q}} \Rightarrow K = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10^{pK_{a_2} - pK_{a_1}} = 10^{9,2-4,8} = 2,5.10^4$$

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

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 بدينا $10^{-2} mol$ من أيونات الحديد III و $5.10^{-2} mol$ من أيونات الفضة و $2.10^{-2} mol$ من أيونات الحديد II في حجم $V = 500mL$ من الماء المقطر، ونغمز في المحلول سلكا من الفضة.

(1) ما المنحى التلقائي لتطور هذه المجموعة؟

(2) أنشيء جدولاً وصفاً لتطور هذه المجموعة .

(3) حدد قيمة التقدم عند التوازن .

(4) احسب تراكيز جميع الأنواع المتواجدة في المحلول عند التوازن .

الإجابة:

$$K = 3,2 \quad \text{ولدينا:} \quad Q_r = \frac{[Ag^+][Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{5.10^{-2} \times 2.10^{-2}}{0,5 \times 0,5} = \frac{0,1 \times 0,04}{0,02} = 0,2 \quad \text{(1) خارج التفاعل:}$$

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

(2)

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

$n_o - x$	$10^{-2} - x$		$5.10^{-2} + x$	$2.10^{-2} + x$	x	التحول
$n_o - x_{\acute{e}q}$	$10^{-2} - x_{\acute{e}q}$		$5.10^{-2} + x_{\acute{e}q}$	$2.10^{-2} + x_{\acute{e}q}$	$x_{\acute{e}q}$	التوازن

(3) ثابتة التوازن:

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

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015} \quad x_{\acute{e}q}^2 + 1,67x_{\acute{e}q} - 0,015 = 0 \Leftrightarrow$$

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

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

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

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

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

ملحوظة:

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

$$0 \leq \tau \leq 1 \text{ لدينا } \tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- إذا كان $\tau = 0$ التفاعل لم يحدث.

- إذا كان $\tau = 1$ التفاعل كلي.

- إذا كان $\tau < 0$ التفاعل محدود.

الله ولي التوفيق.