التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

I ـ تذكير بخارج التفاعل

1 ـ تعبير خارج التفاعل

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

$$aA(aq)+bB(aq) \rightleftarrows cC(aq)+dD(aq)$$

نعبر عن خارج التفاعل المقرون بمعادلة التفاعل بالعلاقة التالية :

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

نعبر 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

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

2 ـ 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 :

$$I_2(aq)+2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftarrows 2I^-(aq)+S_4O_6^{2-}(aq)$$

التراكيز البدئية للأنواع الكيمائية الموجودة في هذه المجموعة :

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

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

1 ـ 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 ـ أحسب قيمته

* في الحالة البدئية :

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

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

الجدول الوصفي لتطور التقدم لهدا التفاعل والذي يعتبر تفاعل اكسدة ـ اختزال :

معادلة التفاعل الكيميائي		$I_2(aq)$	$+\ 2S_2O_3^{2-}(aq)$	$\rightleftarrows\ 2I^-(aq)$	$+\ S_4O_6^{2-}(aq)$
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 $[I_2]_t = 0,15mol/\ell$ هي :

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

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

نستنتج $Q_{r,t} = 4,2$

II ـ توقع تطور مجموعة كيميائية

تمرين تطبيقي : تحديد منحى تطور مجموعة

تتفاعل المزدوجتان $CH_3COOH(aq)/CH_3COO^-(aq)$ و $HCOOH(aq)/HCOO^-(aq)$ في الماء حسب المعادلة الكيميائية التالية :

$$CH_3COO^-(aq)+HCOOH(aq) \rightleftarrows CH_3COOH(aq)+HCOO^-(aq)$$

$$K_{A1}(HCOOH/HCOO^-) = 1,6.10^{-4}$$

$$K_{A2}(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 1,6.10^{-5}$$

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 $C = 1,0.10^{-1}mol/\ell$ وذلك حسب الحجوم المبينة في الجدول التالي :

	الكأس	A	B	C
محلول حمض الميثانويك	$V_1(m\ell)$	10,0	5,0	1,0
محلول ميثانوات الصوديوم	$V_2(m\ell)$	10.0	10,0	1,0
محلول حمض الإيثانويك	$V_3(m\ell)$	10,0	20,0	10,0
محلول لإيثانوات الصوديوم	$V_4(m\ell)$	10,0	1,0	1,0
	pH الخليط عند التوازن	4,2	3,7	3,8
	$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	1	2	1

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

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

النتائج : أنظر الجدول

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

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 ـ استنتج قيمة خارج التفاعل في الحالة النهائية .

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

4 ـ 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 منحى التطور التلقائي للمجموعة في كل خليط .

في الكأس A : $Q_{r,i}=1<K$:

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 منحى تكون أيونات الميثانوات وحمض الإيثانويك .

أي أن المجموعة في الكأس A تطورت في المنحى 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 منحى تكون حمض الميثانويك وأيونات الإيثانوات أي أن المجموعة B تتكور في المنحى 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 :

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 :

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

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

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