

التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

الجزء الثالث: منحى تطور مجموعة كيميائية (8 س)

6. التطور التلقائي لمجموعة كيميائية:

- معيار التطور التلقائي: تؤول قيمة خارج التفاعل Q_r خلال الزمن إلى ثابتة التوازن K .
- تشخيص معيار التطور التلقائي من خلال التفاعلات حمض - قاعدة والتفاعلات أكسدة - اختزال.

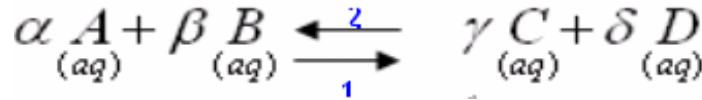
7. التحولات التلقائية في الأعمدة و تحصيل الطاقة:

- الانتقال التلقائي للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية (مختلطة أو منفصلة) تنتمي إلى مزدوجتين - مختزل / مؤكسد من نوع فلز / أيون فلزي M^{n+} / M .
- تكوين واشتعال عمود: ملاحظة منحى مرور التيار الكهربائي، قياس القوة الكهرومحرركة $E(f.e.m)$ ، حركة حملة الشحنة، دور القطرة الملحية (وصلة إلكترونية)، التفاعلات عند الإلكترودين.
- العمود، عبارة عن مجموعة كيميائية في غير توازن أثناء اشتغاله كمولد. خلال التطور التلقائي تؤول قيمة خارج التفاعل إلى ثابتة التوازن.
- العمود عند التوازن "عمود مستهلك": كمية الكهرباء القصوى المستهلكة في دارة.

(I) خارج التفاعل وثابتة التوازن:

(1) خارج التفاعل وثابتة التوازن.

نعتبر التحول الكيميائي، الذي نقرن به المعادلة التالية:



حيث α ، β ، γ و δ المعاملات التناسبية. رأينا في الدراسات السابقة بأن:

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** .

$$K = Q_{r \text{ عند التوازن}} = \frac{[C]_{\text{عند التوازن}}^\gamma \cdot [D]_{\text{عند التوازن}}^\delta}{[A]_{\text{عند التوازن}}^\alpha \cdot [B]_{\text{عند التوازن}}^\beta}$$

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 التفاعل المقرون بهذا التفاعل .
(ب) احسب قيمته .

* في الحالة البدئية.

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

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

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

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

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة
التراكيز المولية الفعلية					
I_2 (aq)	$+ 2 S_2O_3^{2-}$ (aq)	\rightleftharpoons	$2 I^- + S_4O_6^{2-}$ (aq)	0	البدئية
0,2	0,3	0,5	0,02		خلال التحول
$0,2 - \frac{x}{V}$	$0,3 - 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0,5 + 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$	

$$\frac{x}{V} = 0,2 - 0,15 = 0,05 \text{ mol/l} \quad \Leftrightarrow \quad [I_2] = 0,2 - \frac{x}{V} = 0,15 \text{ mol/l}$$

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{(0,5 + 2 \times 0,05)^2 \cdot (0,02 + 0,05)}{(0,2 - 0,05) \cdot (0,3 - 2 \times 0,05)^2} = 4,2$$

(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.

< ولتحديد المنحى التلقائي لتطور المجموعة الكيميائية، نقارن هذه القيمة مع ثابتة التوازن K.

وهناك ثلاث حالات ممكنة:

$Q_r = K$: المجموعة 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

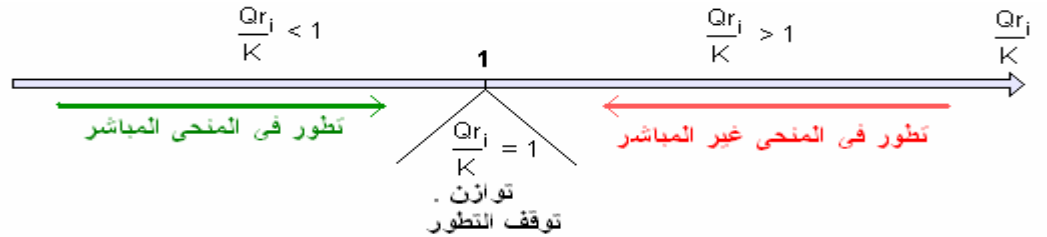
$[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ إلى أن يصبح الخارج مساويا ل: $Q_r = K$.

وهو ما يوافق منحى تكون النواتج C و D. أي المجموعة تتطور من اليمين إلى اليسار (في المنحى المباشر للتفاعل).

$Q_r > K$: 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. أي المجموعة تتطور من اليسار إلى اليمين (في المنحى غير المباشر للتفاعل).



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

(2) تطبيق 1: التفاعل حمض قاعدة

نجز الخليط التالي:

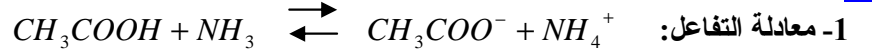
- $c_1 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، تركيزه : $v_1 = 10 \text{ ml}$ من محلول مائي لحمض الإيثانويك ،
- $c_2 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، تركيزه : $v_2 = 5 \text{ ml}$ من محلول للأمونياك ،
- $c_3 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ ، تركيزه : $v_3 = 5 \text{ ml}$ من محلول مائي لإيثانوات الصوديوم ،
- $c_4 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ ، تركيزه : $v_4 = 10 \text{ ml}$ من محلول لكلورور الأمونيوم ،

(1) أعط تعبير خارج التفاعل الحاصل بين حمض الإيثانويك والأمونياك وحدد قيمته البدنية.
(2) أوجد منحنى التطور التلقائي لهذه المجموعة.

نعطي : $pK_{A_1} = 4,7$ بالنسبة للمزدوجة : CH_3COOH / CH_3COO^-

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

الإجابة:



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

مباشرة بعد مزج الخليط لدينا:

$$\begin{aligned} n_i(CH_3COO^-) &= c_1 v_1 & n_i(CH_3COO^-) &= c_3 v_3 \\ n_i(NH_3) &= c_2 v_2 & n_i(NH_4^+) &= c_4 v_4 \end{aligned}$$

التركيز الموافقة:

$$[CH_3COO^-] = \frac{c_1 v_1}{V} \quad [CH_3COO^-] = \frac{c_3 v_3}{V}$$

$$[NH_3] = \frac{c_2 v_2}{V} \quad [NH_4^+] = \frac{c_4 v_4}{V}$$

مع : $V = v_1 + v_2 + v_3 + v_4$

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

(2) ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل :

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

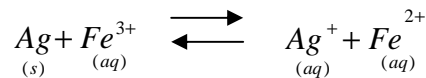
$$K = \frac{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q} [NH_4^+]_{\acute{e}q} [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q} [NH_3]_{\acute{e}q} [H_3O^+]_{\acute{e}q}} \Rightarrow K = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10^{pK_{a_2} - pK_{a_1}} = 10^{9,2-4,8} = 2,5.10^4$$

$$\text{تتطور المجموعة في المنحنى المباشر} \Leftrightarrow Q_r < K \Leftrightarrow \begin{cases} Q_r = 4 \\ K = 2,5.10^4 \end{cases}$$

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

(3) تطبيق 2: 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 $V = 500 \text{ ml}$ من الماء المقطر ، ونغمر في المحلول سلكا من الفضة.

- (1) في أي منحى تتطور تلقائيا المجموعة؟
 (2) أنشيء جدولا وصفيا لتطور هذه المجموعة .
 (3) حدد قيمة التقدم عند التوازن .
 (4) احسب تراكيز جميع الأنواع المتواجدة في الحلول عند التوازن .

الإجابة:

ولدينا : $K = 3,2$ خارج التفاعل : $Q_r = \frac{[Ag^+][Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2}}{0,5 \times 0,5} = \frac{0,1 \times 0,04}{0,02} = 0,2$

إذن : $Q_r < K$ التوازن ينتقل في منحى زيادة خارج التفاعل أي منحى تكون النواتج (المنحى المباشر). (2)

معادلة التفاعل				التقدم	الحالات
$Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$				0	البدينية
كميات المادة					
n_o	10^{-2}		$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	
$n_o - x$	$10^{-2} - x$		$5 \cdot 10^{-2} + x$	$2 \cdot 10^{-2} + x$	x
$n_o - x_{\acute{e}q}$	$10^{-2} - x_{\acute{e}q}$		$5 \cdot 10^{-2} + x_{\acute{e}q}$	$2 \cdot 10^{-2} + x_{\acute{e}q}$	$x_{\acute{e}q}$

(3) ثابتة التوازن:

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

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

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

(4) تراكيز جميع الأنواع المتواجدة في الحلول 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.

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

- 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 mon e-mail

WWW.NETLYCEE.COM