Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

الجزء الثالث : منحى تطور مجموعة كيميائية الوحدة 6 3 س / 4 س	التطور التلقائي لمجموعة كيميائية L 'évolution spontanée d'un système chimique	بسم الله الرحمن الرحيم الثانية باكالوريا الكيمياء

1- تذكير : خارج التفاعل Q_r :

خارج التفاعل Q_r مقدار يميز مجموعة كيميائية في حالة معينة . وبالتالي تتبع تطور المجموعة .

1-1- تعريف :

نعتبر التفاعل المحدود المنمذج بالتفاعل التالي : $\alpha\ A + \beta\ B \leftrightharpoons \gamma\ C + \delta\ D$

حيث توجد المتفاعلات (A و B) والنواتج (C و D) في محلول مائي و α ، β ، γ ، δ معاملات تناسبية .

نسمي خارج التفاعل Q_r في حالة معينة للمجموعة الكيميائية ، المقدار المعبر عنه بالعلاقة :

$$Q_r = \frac{[C]^{\gamma}.[D]^{\delta}}{[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}}$$ وهو مقدار بدون وحدة

حيث $[X]$ يمثل العدد الذي يقيس التركيز المولي الفعلي لـ ، معبر عنه بالوحدة $mol.L^{-1}$.

لا تتدخل في تعبير Q_r إلا التراكيز المولية الفعلية للأنواع المذابة فقط .

تبقى ، في حالة التوازن ، تراكيز مختلف الأنواع الكيميائية ثابتة ، حيث يأخذ خارج التفاعل Q_r قيمة غير متعلقة بالتركيب البدئي للمجموعة ، وهي ثابتة التوازن K حيث :

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

1-2- تحديد قيمة خارج التفاعل :

نعتبر محلولا مائيا 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 أكسدة-اختزال ، معادلته : $2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)} \leftrightharpoons S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)}$

نعطي : $[I_2]_i = 0,20\ mol.L^{-1}$ و $[S_2O_3^{2-}]_i = 0,30\ mol.L^{-1}$

$[I^-]_i = 0,50\ mol.L^{-1}$ و $[S_4O_6^{2-}]_i = 0,020\ mol.L^{-1}$

أ- اعط تعبير خارج التفاعل المقرون بهذا التفاعل .

$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}].[I^-_{(aq)}]^2}{[S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}]^2[I_{2(aq)}]}$$

ب- احسب قيمته عند $t = 0$ وعند اللحظة t حيث $[I_2]_t = 0,15\ mol.L^{-1}$.

معادلة التفاعل	$I_{2(aq)}$	+	$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	$\leftrightharpoons$	$2I^-_{(aq)}$	+	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
حالة المجموعة	التقدم الحجمي	كميات المادة بالمول					
الحالة البدئية	0	0,02		0,50		0,30	0,20
خلال التحول	$\frac{x(t)}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$		$0,50 + \frac{2x}{V}$		$0,30 - \frac{2x}{V}$	$0,20 - \frac{x}{V}$

Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

لدينا $Q_{r,i}=\frac{[S_4O_6^{2-}]_i\cdot[I^-]_i^2}{[S_2O_3^{2-}]_i^2[I_2]_i}=\frac{0,02\times(0,5)^2}{(0,3)^2\times0,2}=0,28$

عند اللحظة t ، لدينا $[I_2]_t=0,20-\frac{x}{V}=0,15\ mol.L^{-1}$ أي $\frac{x}{V}=0,05\ mol.L^{-1}$

إذن $Q_{r,t}=\frac{[S_4O_6^{2-}]_t[I^-]_t^2}{[S_2O_3^{2-}]_t^2[I_2]_t}=\frac{\left(0,02+\frac{x}{V}\right)\left(0,5+\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(0,3-\frac{2x}{V}\right)^2\left(0,2-\frac{x}{V}\right)}=\frac{(0,02+0,05)(0,5+2\times0,05)^2}{(0,3-2\times0,05)^2(0,2-0,05)}=4,2$

2- معيار التطور التلقائي لمجموعة :

تتفاعل المزدوجتان $C_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$ و $HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)}$ حسب المعادلة التالية : $HCOOH_{(aq)}+CH_3COO^-_{(aq)}\underset{(1)}{\overset{(2)}{\rightleftharpoons}}HCOO^-_{(aq)}+CH_3COOH_{(aq)}$

قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة عند $25°C$ هي $K=\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}=10$

نمزج في ثلاث كؤوس A و B و C محلول **حمض الميثانويك** S_1 ومحلول **ميثانوات الصوديوم** S_2 ومحلول **حمض الإيثانويك** S_3 ومحلول **إيثانوات الصوديوم** S_4 لها التركيز نفسه $C=10^{-1}\ mol.L^{-1}$.

الكأس	A	B	C
V_1	10,0	5,0	1,0
V_2	10,0	10,0	1,0
V_3	10,0	20,0	10,0
V_4	10,0	1,0	1,0
الـ $pH_{éq}$	4,2	3,7	3,8

أ- احسب $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i}$ واستنتج قيم $Q_{r,i}$.

حجم الخليط ، بالنسبة لكل مجموعة ، هو $V=V_1+V_2+V_3+V_4$

لدينا $[HCO_2H]_i=\frac{C.V_1}{V}$ و $[HCO_2^-]_i=\frac{C.V_2}{V}$

$[CH_3CO_2H]_i=\frac{C.V_3}{V}$ و $[CH_3CO_2^-]_i=\frac{C.V_4}{V}$

المزدوجة	تعبير ثابتة الحمضية	قيمة ثابتة الحمضية
HCO_2H/HCO_2^-	$K_{A_1}=\frac{[H_3O^+]_{éq}\cdot[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$	$K_{A_1}=1,6.10^{-4}$
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	$K_{A_2}=\frac{[H_3O^+]_{éq}\cdot[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$	$K_{A_2}=1,6.10^{-5}$

نستنتج أن $Q_{r,i}=\frac{[CH_3CO_2H]_i[HCO_2^-]_i}{[CH_3CO_2^-]_i[HCO_2H]_i}=\frac{V_3}{V_4}.\frac{V_2}{V_1}$ ندون النتائج في الجدول التالي

الكأس	A	B	C
$\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i}$	1	0,05	0,1
$\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$	1	2	1
$Q_{r,i}$	1	40	10

ج- عبر ، عند التوازن ، عن $\frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$ بدلالة $[H_3O^+]_{éq}$ و K_A ثم احسب قيمتيهما . واستنتج قيمة $Q_{r,éq}$.

لدينا $K_{A_1}=\frac{[H_3O^+]_{éq}\cdot[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ إذن $\frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}=\frac{K_{A_1}}{[H_3O^+]_{éq}}=\frac{K_{A_1}}{10^{-pH}}$

وبنفس الطريقة نجد $\frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}=\frac{K_{A_2}}{[H_3O^+]_{éq}}=\frac{K_{A_2}}{10^{-pH}}$

Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

وبالتالي $Q_{r,éq} = \frac{[CH_3CO_2H]_{éq}}{[CH_3CO_2^-]_{éq}} \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = K = 10$

ندون النتائج في الجدول التالي

الكأس	A	B	C
$pH_{éq}$ الـ	4,2	3,7	3,8
$\frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$	0,25	0,08	0,1
$\frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$	2,5	0,8	1
$Q_{r,éq}$	10	10	10

د- ماذا يمكن أن تستنتج من مقارنة قيمة $Q_{r,éq}$ مع ثابتة التوازن K بخصوص تطور المجموعة .

تمكن مقارنة قيمة $Q_{r,éq}$ مع ثابتة التوازن K من توقع منحى التطور التلقائي للمجموعة في كل خليط .

في الكأس A : لدينا $Q_{r,i} = 1 < K$ أي $\frac{[CH_3CO_2H]_i}{[CH_3CO_2^-]_i} \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} < \frac{[CH_3CO_2H]_{éq}}{[CH_3CO_2^-]_{éq}} \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$

إذن $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} < \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i} > \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$

فنلاحظ أن النسبة $\frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$ **تتزايد** بينما **تتناقص** النسبة $\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$

إذن **التفاعل يتطور في المنحى المباشر** (**المنحى 1**)

في الكأس B : لدينا $Q_{r,i} = 40 > K$ أي $\frac{[CH_3CO_2H]_i}{[CH_3CO_2^-]_i} \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} > \frac{[CH_3CO_2H]_{éq}}{[CH_3CO_2^-]_{éq}} \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$

إذن $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} > \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i} < \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$

فنلاحظ أن النسبة $\frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$ **تتناقص** بينما **تتزايد** النسبة $\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$

إذن **التفاعل يتطور في المنحى المعاكس** (**المنحى 2**)

في الكأس C : لدينا $Q_{r,i} = 10 = K$ أي $\frac{[CH_3CO_2H]_i}{[CH_3CO_2^-]_i} \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} = \frac{[CH_3CO_2H]_{éq}}{[CH_3CO_2^-]_{éq}} \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$

إذن $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} = \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$

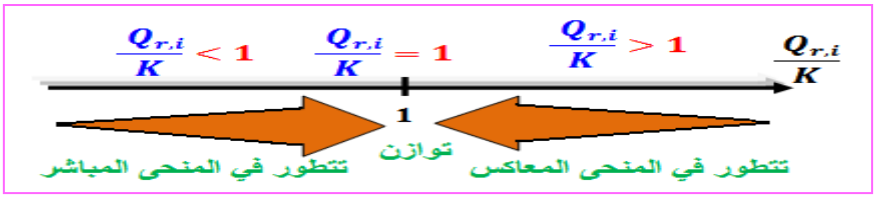
فنلاحظ أن النسبة $\frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$ **تبقى ثابتة** أي لا تتغير تراكيز الأنواع الكيميائية

إذن **المجموعة لا تتطور**

لتوقع منحى التطور التلقائي لمجموعة كيميائية نستعمل كمعيار مقارنة خارج التفاعل $Q_{r,i}$ مع ثابتة التوازن K .
تتطور مجموعة كيميائية وفق المنحى الذي يجعل خارج التفاعل $Q_{r,i}$ يؤول نحو ثابتة التوازن K .

- **إذا كان $Q_{r,i} < K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر إلى أن يصبح $Q_{r,i} = K$.**
- **إذا كان $Q_{r,i} > K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى غير المباشر إلى أن يصبح $Q_{r,i} = K$.**
- **إذا كان $Q_{r,i} = K$: لا تتطور المجموعة تلقائيا وهي في حالة التوازن .**

Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع



3- تطبيق معيار التطور :

3-1- تفاعل حمض - قاعدة :

نعتبر تفاعل حمض-قاعدة بين المزدوجتين $NH_{4(aq)}^{+}/NH_{3(aq)}$ و $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO_{(aq)}^{-}$

معادلته هي $CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \leftrightharpoons CH_3COO_{(aq)}^{-} + NH_{4(aq)}^{+}$

المزدوجة	تعبير ثابتة الحمضية	قيمة ثابتة الحمضية
NH_4^+/NH_3	$K_{A_1} = \frac{[H_3O^+]_{éq}.[NH_3]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}}$	$K_{A_1} = 6,3.10^{-10}$
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	$K_{A_2} = \frac{[H_3O^+]_{éq}.[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$	$K_{A_2} = 1,6.10^{-5}$

قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة عند $25°C$ هي $K = \frac{K_{A_2}}{K_{A_1}} = 2,5.10^4$

(يعتبر التفاعل كليا لأن $K > 10^4$)

تعبير خارج التفاعل في الحالة البدئية هو : $Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO_{(aq)}^-]_i.[NH_{4(aq)}^+]_i}{[CH_3COOH_{(aq)}]_i.[NH_{3(aq)}]_i}$

$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \underset{1}{\overset{2}{\leftrightharpoons}} CH_3COO_{(aq)}^- + NH_{4(aq)}^+$

$Q_{r,i} < K$	$\swarrow [CH_3COOH]$ $\swarrow [NH_3]$	تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر (1)
$Q_{r,i} > K$	$\nwarrow [CH_3COOH]$ $\nwarrow [NH_3]$	تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى غير المباشر (2)
$Q_{r,i} = K$	تبقى التراكيز ثابتة	لا تتطور المجموعة (حالة التوازن)

3-2- تفاعل أكسدة - اختزال :

نعتبر تفاعل أكسدة-اختزال بين المزدوجتين $Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$ و $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ معادلته هي

$2Fe_{(aq)}^{3+} + Cu_{(s)} \leftrightharpoons 2Fe_{(aq)}^{2+} + cu_{(aq)}^{2+}$

تعبير ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة $K = \frac{[Fe^{2+}]_{éq}^2.[Cu^{2+}]_{éq}}{[Fe^{3+}]_{éq}^2}$

تعبير خارج التفاعل في الحالة البدئية هو : $Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}]_i^2.[Cu^{2+}]_i}{[Fe^{3+}]_i^2}$

يُمكّنُ معيار التطور التلقائي لمجموعة من توقع منحى تطورها عندما تكون مقر تفاعلات أكسدة – اختزال أو تفاعلات حمض – قاعدة أو تفاعلات ترسيب ....